Ueber Kleinraumreaktionen

Versuche mit Kupferverbindungen

Anhang:
Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Hans Nitschmann
aus Niesky

1932.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544718_0063

Ueber Kleinraumreaktionen

Versuche mit Kupferverbindungen

Anhang:
Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Hans Nitschmann
aus Niesky

BERN
Buchdruckerei Hans Schenk
1932

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angenommen.

Bern, den 16. Nov. 1931.

Der Dekan:
sig. Prof. *V. Kohlschütter.*

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. *V. Kohlschütter*, der mir bei der Arbeit stets ratend und fördernd zur Seite stand, spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck Helv. aus Chimica Acta, Vol. XIV Fasc. Sextus (1931).

Anhang:

Sonderabdruck aus Z. für phys. Chemie, Bodenstein-Festband 1931.

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen XIV Fasciculus Sextus.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung VI

von V. Kohlschütter.

Über Kleinraumreaktionen.

Versuche mit Kupferverbindungen

bearbeitet von H. Nitschmann.

(14. IX. 31.)

Einleitung: Kleinkörper als Reaktionskleinräume.

1. In früheren Arbeiten wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass die Natur bei der genetischen Stoffbildung sich vielfach der Unterteilung einer reagierenden Gesamtmasse zu kleinen Raumsystemen mit eigener Struktur und Dynamik als eines allgemeinen Arbeitsprinzips bedient. Dieses Prinzip, das am eindringlichsten im zellularen Aufbau und Chemismus organischer Bildungen veranschaulicht ist, sich aber ebenso bei zahlreichen mineralischen und künstlichen Erzeugnissen feststellen lässt, wird auf mannigfaltigste Weise verwirklicht. Unter anderem macht es sich darin geltend, dass feste Reaktionsprodukte häufig in Gestalt gleichmässig dimensionierter, äusserlich und innerlich charakteristisch geformter „Somatoide“ auftreten, die ihrerseits Einheiten für Aggregationen höherer Ordnung abgeben, wie sie auch als solche an chemischen Reaktionen teilnehmen können.

Dass bei der Bildung und Betätigung solcher Körper chemisch-physikalische und morphologische Faktoren in inniger funktioneller Abhängigkeit wirksam sind, ist an vielen Beispielen erwiesen worden. Man darf sie daher geradezu als „organisierte“ Gebilde ansprechen, und sie gewinnen noch an Interesse, weil sie nicht nur ihren körperlichen Ausmassen nach den konstituierenden Einheiten von Organismen nahestehen, sondern sich auch darin den Zellen vergleichen lassen, dass in Haufwerken von ihnen die chemischen Vorgänge, an denen sich ihr Material beteiligt, — wie bei Zellreaktionen — an bestimmte Raumteile des ganzen Systems gebunden sind und oft ganz im Raum der Teilkörper verlaufen.

Entstehung und Reaktionsweise von Somatoiden liefern daher Modelle für einen bezeichnenden Zug im biologischen Geschehen; die „Kleinraumreaktionen“ selbst aber heben sich begrifflich als eine besondere Kategorie ab, denn wenn sie auch formal den heterogenen Reaktionen zuzuordnen sind, so haben sie doch ihre Besonderheiten, und der Versuch, ihre Eigenart weiter herauszuarbeiten, erscheint im Hinblick auf mannigfache Probleme, die hier zusammenlaufen, gerechtfertigt.

2. Für eine Untersuchung in dieser Richtung werden nicht unbedingt Somatoide der geschilderten Art benötigt, sondern zunächst überhaupt nur „Kleinkörper", deren Binnenbeschaffenheit Reaktionen in ihrem Innern ermöglicht. Da aber bei den in Betracht kommenden Dimensionen eine künstlich-mechanische Formung derartiger Reaktionsträger kaum mit genügender Zuverlässigkeit ausführbar ist, ist man auf Körper angewiesen, die bereits als abgegrenzte und spezifisch unterteilte Stoffhäufungen aus dem Bedingungskomplex ihres Entstehungsprozesses hervorgehen. Wird die gleiche Stoffart auf diese Weise in verschiedenartigen Körpern zusammengefasst, so hat man es mit Bildungsformen im vielfach gekennzeichneten Sinne zu tun, deren Unterschiede hier überwiegend in der Struktur der Kleinkörper liegen; die äussere Form der Körper ist von geringerem Belang, wenn ihre Dimensionen sich in gewissen Grenzen halten.

Für die Wahl der Grösse der Körperchen lassen sich folgende Gesichtspunkte aufstellen:

Solange man nicht mit Einzelkörpern arbeiten kann, sondern bei Versuchen eine Vielheit von ihnen als Präparat benutzen muss, kommt es darauf an, Stoffmassen mit möglichst gleichartigen und gleichgrossen Individuen zu haben. Herstellung und Beurteilung solcher Präparate aber begegnen Schwierigkeiten, sowohl wenn die Teilkörper zu gross, als auch wenn sie zu klein sind. In letzterem Falle wird obendrein das Verhältnis der äusseren Oberfläche zur Innenstruktur zu ungünstig, um die Wirkung beider zu unterscheiden, während es gerade auf die der letzteren ankommt. Man muss daher auf Produkte ausgehen, deren Teilchen nicht allzu nahe an den Grenzen der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen, anderseits Grössen vermeiden, welche die Überschau und gleichzeitige differenzierende Beobachtung erschweren, wie dies bei Objekten der Fall ist, die nur mit schwächeren Vergrösserungen als ganze erfassbar sind. Schliesslich legt auch der Gedanke an die biologischen Reaktionskleinräume nahe, sich an Körpergrössen zu halten, die den Zellen entsprechen und eben zugleich diejenigen sind, in denen sich erfahrungsgemäss somatoide Formen besonders typisch entwickeln.

3. Die Absicht, die wir verfolgten, stellte uns danach vor zwei Aufgaben:

Erstens mussten strukturierte Reaktionsträger geeigneter Grösse reproduzierbar erzeugt und definiert werden.

Zweitens war nach Reaktionen zu suchen, welche die Auswirkung der besonderen Beschaffenheit der Kleinkörper auf chemische Vorgänge und deren eventuelle Rückwirkung auf die Körper selbst zum Vorschein bringen konnten.

Hierbei war noch folgendes im Auge zu behalten: 1. Eine für die Zwecke der Untersuchung genügende Unterscheidung verschiedenartiger Kleinkörper ist nur durch die Betrachtung ihrer Genese möglich, die vielfach noch Aussagen über die Eigenart des Aufbaues der Körper gestattet, wo die chemisch und morphologisch analytische Charakterisierung gegebener Objekte versagt. 2. Für den genannten Zweck kommen nur Reaktionen in Betracht, die örtlich an das strukturierte Material gebunden sind und es in seiner Verteilung bestehen lassen; das aber können entweder solche sein, bei denen sich sein stofflicher Bestand — mit oder ohne Eingriff eines Agens von aussen her — verändert, oder katalytische, bei denen es nur als Substrat wirkt.

4. Wir haben die erste Aufgabe für einen konkreten Fall in der Weise zu lösen versucht, dass Kupferhydroxyd-Kleinkörper erzeugt wurden, indem feste Kupferverbindungen verschiedener Zusammensetzung und natürlicher Form topochemisch umgewandelt wurden. Die Ausgangssubstanzen waren teils gut ausgebildete kleine Krystalle, teils somatoide Bildungsformen. Bei ihrer Auswahl und Verwendung konnten wir zum Teil an frühere Versuche anknüpfen, zum Teil wurden neue Fälle durchgearbeitet.

Diese Arbeitsweise stützt sich auf zwei Erfahrungen, die schon an sich Bedeutung für das Verständnis natürlicher Prozesse haben: 1. die topochemische Umsetzung beschränkt den Vorgang im wesentlichen auf den Raum des Ausgangskörpers und prägt dem Produkt weitgehend konstant und differenziert eine spezifische innere Beschaffenheit auf; die Ortsgebundenheit des Vorgangs sichert gleichzeitig den Verlauf und das Ergebnis der chemischen Reaktion und die Erhaltung der Gesamtform. 2. In Gestalt von Somatoiden werden häufig morphologisch und chemisch unbeständige Systeme stabilisiert; sie stellen daher mitunter recht reaktionsfähige Körper dar, deren Verhältnisse sich in gewissem Grade, gemäss dem unter 1. genannten Prinzip, auch auf die topochemischen Umsetzungsprodukte übertragen.

Für den zweiten Teil der Aufgabe lassen sich am Beispiel des Kupfer(II)hydroxyd die beiden genannten topochemischen Reaktionsarten — Stoffumwandlungen und Katalysen — realisieren, wie schon früher ausführlich gezeigt wurde[1]). Wir haben uns hier für die Untersuchung einer katalytischen Reaktion entschieden, weil Kleinraumreaktionen dieser Art für Natur und Praxis besonderes Interesse besitzen und erwartet wurde, dass die Messung einer Reaktionsbeschleunigung auch feinere Unterschiede in der Be-

[1]) *Kohlschütter* und *Tüscher*, Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); *Kohlschütter* und *Sedelinowich*, Z. Elektroch. **29**, 30 (1923).

schaffenheit der Träger offenbaren würde. Speziell wurde die Wasserstoffperoxydkatalyse gewählt, weil sie sich einfach und sicher verfolgen lässt, ausserdem für viele Vergleichsfälle gut studiert ist und zugleich durch ihren Mechanismus im Falle des Kupfer(II)hydroxyds, der ersichtlich auf der Bildung von Zwischenverbindungen beruht, eine Überleitung zu stofflichen Umwandlungsvorgängen des Reaktionsträgers herstellt.

I. Bildung von Kleinkörpern aus Kupferverbindungen.

Wir benutzten zur Umsetzung in Hydroxyd die folgenden Kupferverbindungen in sorgfältigst hergestellten Präparaten: 1. Schönit, 2. basisches Nitrat, 3. basisches Carbonat (Malachit), 4. Oxalat.

Material 1. und 2. waren gut ausgebildete Krystalle, 3. und 4. Gebilde, die wir zu den Somatoiden rechnen. In den Umsetzungsprodukten blieb die äussere Form der Ausgangssubstanzen im wesentlichen erhalten, über ihre innere Beschaffenheit lassen sich Aussagen teils auf Grund objektiver Beobachtungen an den Kupfer(II)hydroxyd-Körpern selbst, teils auf Grund der Erfahrungen über die topochemische Reaktionsweise machen. Letzteres setzt aber speziell bei den somatoiden Ausgangskörpern eine Kenntnis ihres Aufbaus voraus. Da dies für das Oxalat nicht erfüllt war, gerade dieser Fall aber aus verschiedenen Gründen interessant schien, haben wir die Oxalatbildung näher untersucht und behandeln sie hier ausführlicher an erster Stelle.

A. Abscheidungsformen von Kupferoxalat.

1. Fällung äquivalenter Cu$^{\cdot\cdot}$- und Ox$^{\prime\prime}$-Lösungen. — Einfluss von Temperatur und Konzentration.

Die Darstellung von Kupfer(II)oxalat (CuOx) wurde von *Seubert* und *Rauter*[1]) beschrieben. Sie fällten es aus Sulfatlösung mit Natriumoxalat und reinigten es, da es sich seiner pulverigen Beschaffenheit wegen nur schwierig auswaschen liess, durch Auflösen in Ammoniak und Eingiessen dieser Lösung in verdünnte Essigsäure. Es stellte dann nach dem Trocknen „ein hellblaues, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes, unfühlbares Pulver dar“. Nach *Abegg* und *Schäfer*[2]) ist das Ionenprodukt $2{,}8 \times 10^{-8}$ (25°); Kupfer(II)sulfatlösungen werden daher auch durch Oxalsäure praktisch vollständig gefällt, doch entstehen bei Konzentrationen über 0,05-n. und gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nur milchige, schlecht filtrierbare Niederschläge. Wir haben deswegen die Niederschlagsform

[1]) B. **25**, 2831 (1892).
[2]) Z. anorg. Ch. **45**, 293 (1905).

durch Änderung der Temperatur und Konzentration abzuwandeln gesucht. Das Ergebnis ist in dem Schema Fig. 1 zu überblicken.

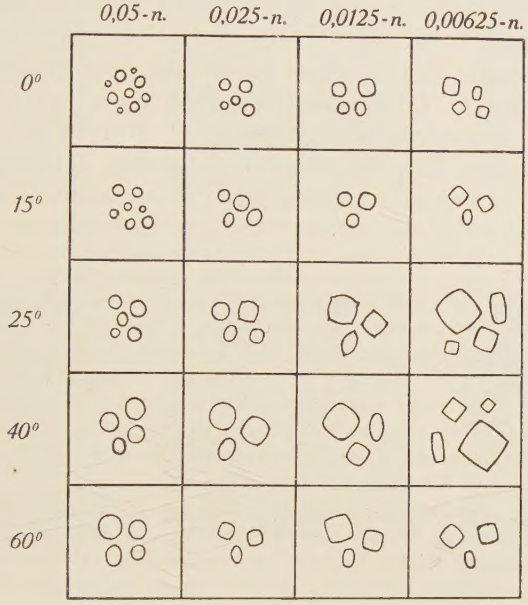


Fig. 1.

In 0,05-n. und 0,025-n. Lösung tritt die Abscheidung nach wenigen Augenblicken, bei grösserer Verdünnung nach mehreren Minuten auf; die Farbe der Niederschläge ist bläulichgrün, nach *Ostwald*'s Farbkörper 71e a.

Bei der Konzentration 0,05-n. werden ausschliesslich linsenförmige Körperchen erhalten, deren Grösse mit steigender Temperatur zunimmt; ihre Gestalt ist besonders bei Einbettung in Glyceringelatine, wo sie in flacher Lage als Scheiben, in seitlicher eiförmig erscheinen, gut zu beobachten. Sie sind zwischen + Nicols in der Aufsicht durch Aggregatpolarisation in allen Lagen hell, von der Seite gesehen viermal hell und dunkel.

Die Grösse ist von einem Fällungsversuch zum anderen nicht leicht genau zu reproduzieren, da sie z. B. auch von der Bewegung der Flüssigkeit abhängt, im gleichen Präparat aber meist auffallend einheitlich. Mit zunehmender Temperatur und sinkender Konzentration des Fällungsgemisches gehen, wie das Schema zeigt, die runden Formen mehr und mehr in viereckige über, indem zugleich die Körper immer flacher werden, doch sind auch im äussersten Falle die Kanten noch gerundet, die Flächen gewölbt, das optische Verhalten grundsätzlich unverändert (Phot. 1 bis 4, Tafel I)[1]).

Als Übergangsformen wurden sehr merkwürdige Gebilde beobachtet, bei denen aus den runden Körpern vier diametral gegenüberliegende Spitzen heraustreten (Phot. 5).

2. Diachrone Bildung.

Eine Verlangsamung der Abscheidung durch Benutzung des Prinzips der „Diachronie", der allmählichen Nachlieferung eines

[1]) Phot. 1 bis 9 sind an Präparaten unter Wasser aufgenommen, mit Ausnahme von 3, das denselben Körper wie 4 im trockenen Zustande darstellt. — Die Umstände für die übrigen Aufnahmen ergeben sich aus dem Text.

Reaktionspartners in kleiner Konzentration, gab meist wenig einheitliche Präparate in bezug auf Grösse und Form der Einzelkörper, aber für die Beurteilung von deren Natur recht lehrreiche Objekte, die zugleich die Mannigfaltigkeit der Variationsmöglichkeiten zeigten.

Die Diachronie der Bildung wurde auf zwei Wegen zu erreichen gesucht: 1. durch Diffusionsvermischung der übereinander geschichteten Reaktionsflüssigkeiten, 2. durch langsames Zutropfen des einen Reagens zu der gerührten Lösung des anderen.

Bei dem ersten Verfahren setzten sich die Körper, sobald sie eine gewisse Grösse erreicht hatten, am Boden ab und konnten dort durch vorsichtiges Herauspipettieren entnommen werden. Bei Verwendung von 0.1-n. Lösungen wurden, ausser wenigen gleichmässig runden, sehr viele abgerundet achteckige Körper erhalten, die meist ziemlich symmetrisch, aber nicht ganz gleichartig gestaltet waren und auf je vier gegenüberliegenden Seiten oft eigenartige Einschnürungen aufwiesen. (Phot. 6, 7.) Daneben fanden sich grosse kissenartige Gebilde mit vier Ecken, an denen mitunter ein strahliges Gefüge ohne weiteres ins Auge fiel, vereinzelt auch fünfeckige Formen, die zeigen, dass man es in den eckigen Körpern nicht mit regelrechten Krystallen zu tun hat. Bei grösserer Verdünnung überwogen die „Kissen", die häufig an den Ecken noch kleine zipfelförmige Ansätze zeigten. Ferner wurden faserige Büschel beobachtet, die offensichtlich Sektoren von grossen zerfallenen Rundkörpern waren.

Liess man entsprechend dem zweitgenannten Verfahren Ox″- zu Cu··-Lösung (0,0125-n.) unter Rührung tropfen, so wurden bei 17° sehr kleine viereckige Körperchen, bei 50° scharfe flache Vierecke, durchscheinend, mit schwacher Polarisation, aber immer noch rundlich, gebildet; bei 70° traten ausserdem noch grosse Kugeln auf, deren Umrisse sich in der Flüssigkeit nur unscharf abhoben und die selbst wasserklar erschienen.

3. Verzögerung der Fällung durch Zusätze.

Auf die Abscheidungsform war ein Überschuss des einen oder anderen Reagens ohne wesentlichen Einfluss. Zugabe verdünnter Schwefelsäure verzögerte die Fällung (in 0,05-n. Lösung bei 20°) ohne sie zu verändern, in für Natriumchlorid halbgesättigter Flüssigkeit traten kleinere, schon zu eckigen Formen tendierende Körper, auffallend gelartig durchscheinend auf; nachträglich in konz. Natriumchloridlösung gebrachte runde Körper veränderten sich nicht.

Weinsäurezusatz verlangsamte die Abscheidung bei 20° und lieferte bei 0,05-n. grosse Rundkörper mit angedeuteter radialer Struktur, bei 0,00625-n. sehr regelmässige, aber kleine viereckige Körper. Die grössten, zugleich gleichartigen sphärischen Gebilde ($< 20\ \mu$) wurden mit 0,05-n. Cu·· und Ox″ bei ebenfalls 0,05-n. Weinsäurezusatz erhalten. Dieses Mischungsverhältnis wurde daher später für die Darstellung der zu topochemischen Umsetzungen bestimmten Körper benutzt, da sich der so erhaltene Niederschlag besonders auch gut filtrieren lässt.

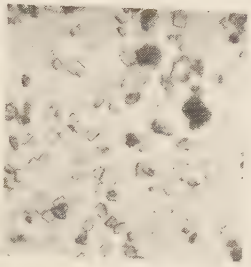
Neuerdings hat *Fischbeck*[1]) ein Verfahren für die Herstellung von filtrierbarem CuOx angegeben, dessen Produkt wir mit unseren sonstigen Präparaten verglichen haben.

Zu einer Lösung von Kupfer(II)sulfat in halbkonzentrierter Schwefelsäure liessen wir nach Vorschrift bei 100° warme Oxalsäurelösung (n.) vorsichtig zulaufen und filtrierten, nachdem die Fällung eine Stunde bei dieser Temperatur gestanden hatte.

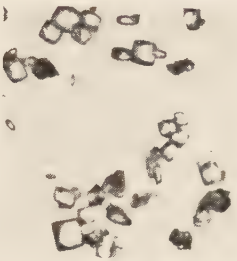
Das Präparat (Phot. 8) bestand aus kleinen quadratischen und rechteckigen Täfelchen, die beide zwischen + Nicols schwach aufhellten, sodass diese nicht die Seitenansich-

[1]) Z. anorg. Ch. **182**, 228 (1929).

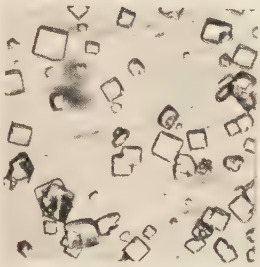
1 · ca. 300



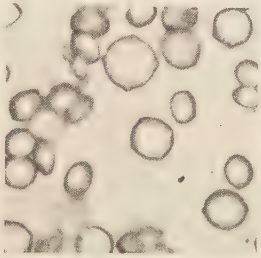
2 · ca. 300



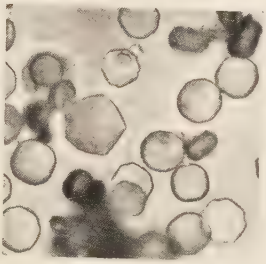
3 · 370



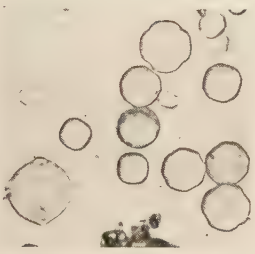
4 370



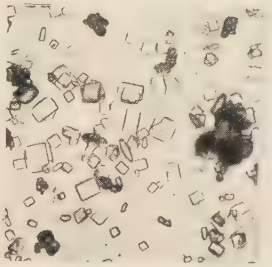
5 · 600



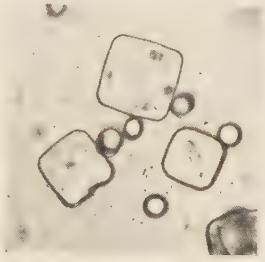
6 · 600



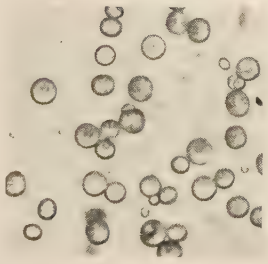
7 · 600



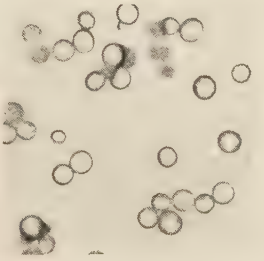
8 · 450



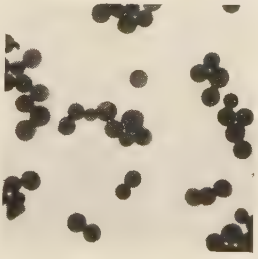
9 · 600



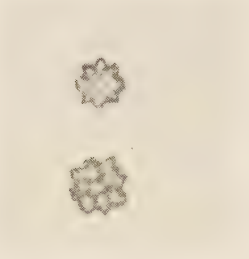
10 × 460



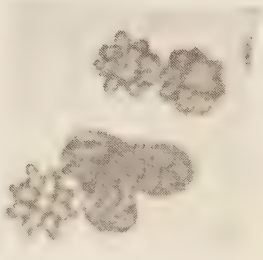
11 · 460



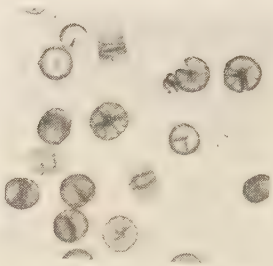
12 · 460



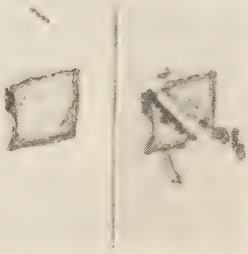
13 × 850



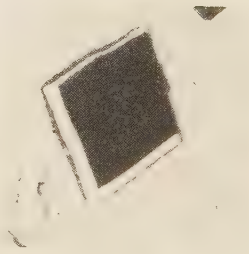
14 × 1000



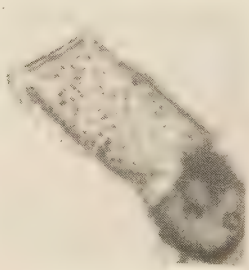
15 350



16 × 70

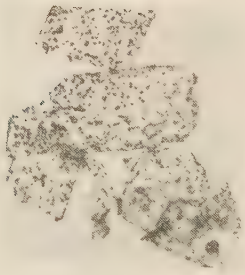


17 12

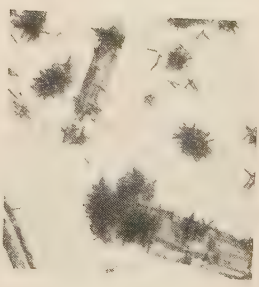


18 130

19 × 70



20 × 180



21 × 340

ten jener waren. Letztere boten sich aber in abgestumpften Spindelformen dar, welche sehr schön die sonst bei den runden oder eckigen gewölbten Körperchen in seitlicher Lage beobachtete viermalige Auslöschung zeigten.

Die so feststellbare eigentliche Ausbildungsform der Individuen beweist, dass auch in diesem Produkt keine regelrecht entwickelten Kryställchen vorlagen, worauf in Abschnitt 5 zurückzukommen ist.

4. Analytisches.

Seubert und *Rauter* (b. c.) fanden für das über Schwefelsäure getrocknete Kupferoxalat ziemlich genau den Gehalt von 0,5 Mol. Wasser; das nur lufttrockene Salz enthielt etwas mehr, das bis 100° erhitzte etwas weniger.

Wir analysierten folgende über Calciumchlorid getrocknete Präparate, indem Kupfer durch Verglühen zu CuO, Oxalation titrimetrisch, Wasser aus der Differenz bestimmt wurden:

I. Runde Somatoide, bei 25° in 0,05-n. Lösung erzeugt (Phot. 1): Cu 39,25, C_2O_4'' 54,49, H_2O 6,26%, entsprechend $CuC_2O_4 + 0{,}56\ H_2O$.

II. Ausgeprägt viereckige Körper, bei 40° in 0,00625-n. Lösung erzeugt (Phot. 2):

Cu 39.11, C_2O_4'' 56,14, H_2O 4,75%, entsprechend $CuC_2O_4 + 0{,}32\ H_2O$.

III. Fällung aus 0,2-n. Lösung, durch Zentrifugieren getrennt und ausgewaschen, unfühlbares Pulver ohne erkennbare Formen:

Cu 35,92%, entsprechend $CuC_2O_4 + 1{,}41\ H_2O$.

IV. Krystalliner Niederschlag aus halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 100° gewonnen (Phot. 8):

Cu 39,18%, entsprechend $CuC_2O_4 + 0{,}59\ H_2O$.

Der Wassergehalt scheint demnach nicht ganz definiert zu sein, so dass einheitliche Krystalle möglicherweise wasserfrei sind.

Von den gleichen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen gemacht. Die Debyogramme enthalten relativ wenige scharfe Linien und waren bei allen Präparaten vollständig gleich, auch in der Intensität (Fig. 2).

Fig. 2.

5. Natur der Oxalatkörper.

Über das Wesen der beschriebenen Abscheidungsformen von CuOx lässt sich an Hand der vorstehenden Angaben bei Heranziehung einiger ergänzender Feststellungen ein Urteil gewinnen.

a) Für die runden, linsenförmigen Körper scheint schon der unmittelbare Anblick zu beweisen, dass sie aus primär gebildeten Geltropfen entstanden sind, obwohl sie in diesem Zustand nicht erfasst werden konnten. Dass die Körper, wenn sie zur Untersuchung kommen, keine eigentlichen Tropfen mehr sind, lehren die mechanischen und optischen Eigenschaften sowie das scharfe Röntt-

gendiagramm, das völlig identisch mit demjenigen äusserlich kry stalliner Formen gefunden wurde. Offenbar verfestigen sich di Tropfen durch mikrokrystalline Erstarrung, die sich in Aggregat polarisation ausdrückt, sehr rasch; aber das geschieht doch schon in der Art, dass unter dem Einfluss der Oberflächenspannung zu gleich eine gewisse Ordnung von aussen nach innen vorschreitet Infolgedessen lässt sich an grösseren Rundkörpern eine radiale Struktur bisweilen direkt beobachten. Auch wo das nicht der Fall ist, splittern die Körper bei leichtem Druck vornehmlich vom Zentrum aus. „Tropfen", die zu gross waren, als dass die Oberflächenspannung sie noch zusammenhalten konnte, zerfallen offenbar von vornherein zu büschelförmigen Sektoren.

Das Zentrum der Rundkörper hebt sich, besonders in den bei höherer Temperatur erzeugten Gebilden, häufig als ein sichtbarer Punkt ab. Dieser Kern wird von geringen Mengen bei der Krystallisation nicht eingliederungsfähigen Materials — vielleicht hydrolytisch gebildetem Hydroxyd nebst daraus entstandenem Oxyd — gebildet, das nach der Mitte zusammengeschoben ist. Dafür, dass dem so ist und daher der Ordnungsvorgang wirklich von aussen nach innen, nicht umgekehrt, verläuft, spricht die Beobachtung, dass der Kern sich in völlig unstrukturierten Körpern nachträglich künstlich erzeugen lässt, wenn man sie längere Zeit unter Wasser erwärmt[1]).

b) Ob die ausgesprochen viereckigen Formen auch aus ursprünglichen Geltropfen hervorgehen können, ist nicht mit Sicherheit zu sagen. Jedenfalls liess sich nie beobachten, dass die runden Körper, einmal entstanden, nachträglich in kantige übergehen, während Gebilde mit anscheinend beginnender Kantenbildung häufig von Anfang an vorhanden sind. Anderseits liegen in Formen, die schon ganz den Eindruck von Krystallen machen, sicherlich keine regelrechten Einkrystalle vor, wenn auch die verfolgbare Reihe dem Idealkrystall zuzustreben scheint. Mit zunehmender Schärfe der Kanten und Winkel werden zwar die Körper tafeliger und nimmt die Aggregatpolarisation ab. Aber selbst die aus starker Schwefelsäure erhaltenen relativ grossen und scheinbar guten Krystalle gaben noch, auch wenn das Präparat nicht verrieben wurde, scharfe mit hochdispersem Material übereinstimmende Debyeogramme ohne jede Andeutung von Laue-punkten, wie sie bei den vorliegenden Dimensionen der Teilchen zu erwarten gewesen wären. —

c) Dass geordnete Materialangliederung für CuOx bei diachroner Lieferung möglich ist, liessen zwei Versuche erkennen, bei denen 1. die Niederschlagsbildung unmittelbar mikrosko-

[1]) Sie zeigen dann merkwürdigerweise auch nach dem Abkühlen lebhafte *Brown*'sche Bewegung, die sie vorher nicht hatten.

pisch verfolgt, 2. eine Impfung des Reaktionsgemisches vorgenommen wurde.

In einem verdünnten Gemisch (0,00625) trat nach 15′ eine Trübung durch winzige, runde Teilchen auf, die keine Polarisation zeigten und wohl wirkliche Geltröpfchen waren. Sie verschwanden aber allmählich wieder und machten (nach 30′) ebenfalls sehr kleinen, scharfwinkligen Körpern Platz, die allmählich wuchsen und nach einigen Stunden ihre endgültige Grösse ($\sim 10\ \mu$) erreichten.

Sodann wurden vor dem Vermischen (zu 0,05-n. Lösung) grössere viereckige Körper als Keime eingetragen. Es entstanden die normalen Linsen und langsam vergrösserten sich ausserdem die Impfkörper, indem sie, sich selbst geometrisch ähnlich, weiter wuchsen. Die neue Substanz umhüllte die Körper nicht in einer abrundenden Schicht, sondern gliederte sich orientiert an, denn Rand und Kern verhielten sich im polarisierten Licht völlig gleich. (Phot. 9 zeigt den Effekt, wobei besonders zu beachten ist, dass Bruchstellen im Impfkörper im aufgelagerten Material erkennbar bleiben). — Wurde derselbe Versuch mit klaren runden Körpern ausgeführt, so wurde die neu gebildete Substanz teilweise von diesen aufgenommen. Es entstanden grosse Kugeln bzw. Linsen, die durch ihr trübes Aussehen auffielen, aber Kern und Schale nicht unterscheiden liessen. —

d) Die Gesamtheit der Beobachtungen weist darauf hin, dass man es in den Teilkörpern der CuOx-Niederschläge mit innerlich uneinheitlichen, aber geregelt strukturierten Gebilden, d. h. eben mit Somatoiden, zu tun hat.

Die beobachteten Formen lassen sich zwischen zwei extreme Arten der Stoffaggregation — Geltropfen und Einkrystalle — als verschiedene Stufen einreihen, aber die typischen Körper repräsentieren nicht aufeinanderfolgende Stadien einer fortlaufenden Entwicklung, sondern gehen in ihrer individuellen Beschaffenheit unmittelbar aus ihrem Bildungsprozess hervor. Sie kommen zustande durch die Konkurrenz zweier Tendenzen, die, allgemein ausgedrückt, als Häufung und Ordnung auseinandergehalten werden können. Genauer bezeichnet sind sie Produkte eines Wechselspiels zwischen dem Formungsvermögen kleiner beweglicher Massen und der Krystallisationsfähigkeit der ihnen zugrunde liegenden Substanz. Das Ordnungsvermögen von CuOx ist — nach der Beschaffenheit der Fällungen bei etwas konzentrierterer Lösung zu urteilen — nicht eben gross; es hat sich daher vom Augenblick der Entstehung der Verbindung an mit den Grenzflächenkräften und dem Binnendruck der hochdispersen Stoffhäufungen, zu deren Bildung die Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes Anlass gibt, auseinanderzusetzen.

Das Auftreten tropfenförmiger Körper bedeutet einen Unterteilungs- und Abgrenzungsvorgang in der Gesamtmasse der Abscheidung, der um so mehr Material zusammenfassen kann, je mehr Zeit ihm gelassen ist. Je geringer die Ionenkonzentration im Fällungsgemisch und je höher die Temperatur ist, je langsamer infolgedessen die Niederschlagsbildung erfolgt, desto grösser und gleichmässiger fallen die Rundkörper aus; desto mehr ist aber auch der von der Stoffart abhängigen Ordnungstendenz Gelegenheit gegeben, sich schon an dem Abgrenzungsvorgang zu beteiligen.

Auch die Tropfenformung beruht daher wohl bereits auf einem von der chemischen Natur der Substanz mitbedingten Ordnungsvorgang. Denn versucht man, sie sich genauer vorzustellen, so wird man anzunehmen haben, dass in einer flockenartigen Häufung geordnete Angliederung von Teilchen stattfindet und zugleich der Binnendruck wirksam wird, wobei das Verhältnis beider aus der Grösse der primären Teilchen resultieren mag. Dass hierbei gleichzeitig wechselnde Mengen Wasser in den Verband des Körpers eingehen, erscheint dann selbstverständlich.

Beide Momente führen gemeinsam auch zur Innenordnung des Körpers weiter: solange die Massenkräfte überwiegen, bilden sich sphärolitische Körper mit zentralstrahligen Fäden und Bündeln heraus; wenn die krystalline Ordnungstendenz vorzuwalten beginnt, symmetrisch gebuckelte Rundkörper und „Kissen", indem der Stoff sich in der Richtung der Gittergeraden des möglichen Krystalls zu orientieren sucht.

In beiden Fällen hat man es jedoch zunächst nur mit vorbereitenden Schritten zur Bildung sei es eines regelmässigen Krystallaggregates sei es eines einheitlichen Gittergefüges zu tun. In den Rundkörpern ist wohl mitunter die radiale Struktur sichtbar angedeutet, und die allgemeine Orientierung in zentraler Richtung kommt durch die Rekrystallisation beim Erwärmen, die zur Ausscheidung von Zwischensubstanz im Zentrum führt, zum Vorschein; aber sie zeigen noch nicht die straffe Anordnung von Krystallnadeln, die sich z. B. in einem Polarisationskreuz verrät, wie man dies etwa bei den später zu besprechenden Malachitkörperchen beobachtet. Bei den scheinbar regelmässigen Krystallen dagegen äussert sich die Uneinheitlichkeit des Gefüges, ausser im optischen und röntgenographischen Verhalten, in der Art des Zerfalls, den sie bei der Umsetzung erleiden (s. u.).

Die beobachteten CuOx-Kleinkörper werden somit als eine Übergangsreihe zwischen Tropfen und Idealkrystallen verständlich, doch sei nochmals betont, dass man sich ihre Herausbildung nicht in der Art vorzustellen hat, dass die Zusammenfassung und Abgrenzung einer kleinen Stoffmasse ein Vorgang für sich, die

Ordnung in dem so geschaffenen Raum wiederum ein solcher für sich ist, sondern beides spielt sich von vornherein als kombinierter Prozess, der zu den Individualgestalten führt, ab. In letzteren kann dann u. U. nur eine Vervollständigung der Gliederung durch nachträgliche Massnahmen als Reaktion im Kleinraum herbeigeführt werden.

e) Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Verfolgung der Genese Grösse, Aussenform und Innenbeschaffenheit der Körper in Zusammenhang setzt. Sie sind aufzufassen als Gebilde, die sich durch die eigene Dynamik kleiner Stoffmassen abgrenzen, verfestigen und gestalten, indem die krystallochemischen Kräfte der Stoffart in Verbindung treten mit den Kräften beweglicher Substanzanhäufungen.

Die alleinige Wirkung der einen würde zum idealen Einkrystall, die überwiegende der anderen zum elastischen Geltropfen führen. Beides ist in den beobachteten Objekten nicht bis zu den Extremen verwirklicht: Die „Tropfen" treten höchstens als erstarrte Aggregate kleinster ungeordneter Kryställchen in die Erscheinung, die „Krystalle" haben noch kein durchlaufendes Gittergefüge. Zwischen diesen Grenzfällen liegen Körper, deren äussere Formen sich dem einen oder anderen in verschiedenem Grade nähern. Ihre innere Gliederung entspricht einerseits mehr oder weniger geregelten krystallinen Aggregaten, oder andererseits einer nach den krystallographischen Richtungen eines Einkrystalls vorbereiteten Verteilung des Materials.

Die Bedingungen für das Auftreten der verschiedenen Kleinkörpertypen sind verhältnismässig weit auseinander gerückt. Hierdurch unterscheidet sich der Fall des CuOx von anderen Fällen wie etwa dem der Bildungsformen von Calciumoxalat, der in der ersten Abhandlung dieser Serie beschrieben ist[1]).

Dort war charakteristisch, dass sich fast immer gleichzeitig ein bestimmter „Formenkreis" von verschiedenen Krystallarten, Somatoiden, Aggregaten, der als die eigentliche Bildungsform erschien, ausbildet, weil Gitterordnungen von verschiedener Stabilität unter Bedingungen, die nahe beieinander liegen, entstehen und sich umwandeln können. Bei CuOx haben wir keine Andeutungen für die Existenz instabiler krystalliner Vorformen gefunden.

Das Beispiel führt vielmehr Grundlagen der Körpergestaltung vor, die ähnlich bisher wohl nur bei der Bildung von Poly-oxymethylen-Niederschlägen beobachtet wurden[2]), wo sie vielleicht sogar noch besser ausgeprägt sind. Gerade dadurch, dass die hier in einem speziellen Zusammenhang durchgeführte Untersuchung ana-

[1]) Helv. **13**, 929 (1930).
[2]) *H. W. Kohlschütter*, A. **484**, 155 (1930).

loge Erscheinungen kennen gelehrt hat, wie sie dort unter ganz anderen chemischen Voraussetzungen zustande kommen, wird das Bild allgemeiner Prinzipien der Stoff-Formung in einem wichtigen Stück erweitert. Die entwickelten Vorstellungen von der Natur und Struktur der CuOx-Körper aber finden im folgenden Abschnitt eine weitere Bestätigung und Ergänzung.

B. Umwandlung von Kupferoxalat in Hydroxyd.

1. Einwirkung von Natronlauge.

Die runden Somatoide mittlerer Grösse setzen sich in 2-n. NaOH rasch unter Farbänderung von Grün nach Blau bei vollkommener Erhaltung der Form um; die Lauge färbt sich dabei schwach blau. Die neuen Körper sind meist leicht getrübt, ihre Oberfläche erscheint bisweilen genarbt; in der Flachlage besteht lebhafte Aggregatpolarisation, die viermalige Aufhellung in der Seitenlage ist noch erkennbar, aber weniger deutlich. Vorher etwa sichtbare Andeutungen einer Struktur pflegen zu verschwinden; sehr grosse Rundkörper neigen dazu, sich radial aufzuteilen.

Die Photos 10 und 11 zeigen an einem Oxalatpräparat und dem daraus entstandenen Hydroxyd bei gleicher Vergrösserung sehr schön die Formerhaltung der Körper mit ihrer scharfen Abgrenzung und zugleich nur mässigen Verringerung der Grösse. Photo 12 gibt eine Vorstellung von der Kontraktion beim Übergang in Oxyd (bei 300°), bei welchem die Form ebenfalls bestehen bleibt.

Das Hydroxyd wandelt sich (im Gegensatz zu gefällten Gelen) in langer Zeit weder trocken noch unter Wasser oder Natronlauge in Oxyd um; geschieht dies schliesslich doch, so schreitet die Reaktion von innen nach aussen vor[1]).

Die viereckigen Formen bleiben bei der Umsetzung nicht als ganze erhalten. Körper über einer gewissen Grösse zerbröckeln vollständig — ein Anzeichen, dass in den Krystallen von Haus aus noch eine gewisse Unterteilung besteht; kleinere erfahren einen innerlichen Umbau, dessen schrittweises Zustandekommen beobachtet werden konnte und durch die Photos 13 und 14 besser als durch eine Beschreibung veranschaulicht wird. In den sternförmigen Gebilden tritt die Beziehung zu dem ursprünglichen viereckigen Körper noch deutlich hervor. Das Verhalten scheint anzudeuten, dass disperses Material aus einer primären Aufteilung heraus sich unter dem ausschlaggebenden Einfluss des Reaktionsraumes neu orientiert.

2. Reaktionen an Hydroxydkörpern.

Einige Versuche über chemische Umbildungen dieses Hydroxyds wurden an Präparaten mit guten runden Somatoiden ausgeführt; wir erwähnen hier nur die folgenden:

[1]) In den ausgewaschenen Hydroxydkörpern war Oxalsäure höchstens in Spuren nachzuweisen; die Analyse eines lufttrockenen Präparates gab 78,73 CuO, 21,27% H_2O als Differenz, entsprechend $CuO \cdot 1{,}2\ H_2O$.

a) Rückbildung von Oxalat. — Beim Einbringen der Körper in n. Oxalsäure erhält man wieder hellgrüne runde Oxalatsomatoide, die sich jedoch charakteristisch von den ursprünglichen unterscheiden[1]).

Grösse und i. allg. auch Schärfe des Umrisses bleiben erhalten; in der Aufsicht aber sind zentrale Sprungsysteme sichtbar, die gelegentlich bis zur Durchspaltung des ganzen Körpers gehen, und die Seitenansicht zeigt ein merkwürdig verändertes Bild. Der ovale Querschnitt der Linse hebt sich, oft von einer Spalte (?) durchzogen, noch deutlich ab; an ihn schliessen sich halbmondförmige Partien an, die den Eindruck von zarten gelartigen Ausquellungen machen und offenbar die Teile sind, in denen, von oben gesehen, die zentralen Sprünge verlaufen (Phot. 15). Die Ausweitung des Körpers senkrecht zur Linsenebene bringt mit sich, dass viel zahlreichere Objekte in der Seitenlage im Gesichtsfelde liegen.

Es liegt hier eine Entwicklungsweise von Somatoiden vor, die in ähnlicher Art oft beobachtet wird, wo in abgeschlossenen Kleinkörpern eine stoffliche Umbildung stattfindet, deren Produkt in ihrem Raum nicht Platz hat. Charakteristisch ist, dass neue, regelmässig gegliederte und scharf abgegrenzt bleibende Körper entstehen, deren Form durchaus vom Ausgangskörper bestimmt wird, m. a. W. genetisch und objektiv mit ihm in Zusammenhang stehen.

b) Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. — Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung der Hydroxydkörper für die Wasserstoffperoxyd-Katalyse wurde ihre Veränderung durch Wasserstoffperoxydlösungen verschiedener Konzentration untersucht. Über das Verhalten von Kupfer(II)hydroxyd zu Wasserstoffperoxyd liegen ausführliche Versuche einerseits von *L. Moser*[2]), andererseits von *Tüscher* vor[3]).

Die Somatoide wurden noch feucht in Wasserstoffperoxydlösung (3- und 10-proz.) gebracht. Sie färben sich hierbei unter lebhafter Sauerstoffentwicklung nacheinander tiefgrün — olivbraun — schwarzbraun; die Reaktion besteht nach *Moser* in der Bildung der Verbindung $CuO_2 \cdot H_2O$ (entsprechend $Cu\begin{pmatrix}OH\\OOH\end{pmatrix}$). Die mit 3-proz. Lösung behandelten Körper werden unter Wasser nach wenigen Stunden, im trockenen Zustand nach mehreren Tagen wieder grünblau unter Abgabe von Sauerstoff und Rückbildung von $Cu(OH)_2$, während die mit 10-proz. Lösung erhaltenen langsam in CuO übergehen, aber selbst beim Kochen mit Wasser nur allmählich den gesamten Peroxydsauerstoff abgeben. Das mit 3-proz. H_2O_2 gefärbte Produkt gibt beim Kochen schliesslich auch CuO, während das aus jenem in der Kälte zurückgebildete Hydroxyd selbst bei längerem Kochen unverändert bleibt. Ebenso gehen trockene Peroxydkörper schon bei 60° in CuO über, das beim Auflösen in Säure noch lebhaft Sauerstoff entwickelt, ohne dass H_2O_2 gebildet wird, wie dies auch *Moser* beobachtete.

---

[1]) Die Analyse ergab reines Oxalat (Cu 40,55, C_2O_4'' 56,84%), der Wassergehalt aber war bei gleicher Trocknung gegenüber dem Ausgangsoxalat von 6,2 auf 2,6% heruntergegangen.

[2]) Z. anorg. Ch. **54**, 121 (1907).

[3]) Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); vgl. auch *H. v. Euler* und *Jansson*, M. **138**, 1014 (1929).

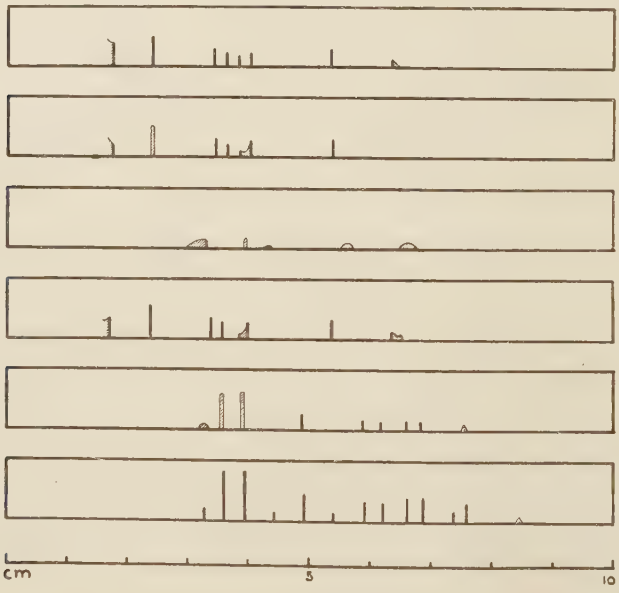
Offenbar befindet sich das aus der Peroxydverbindung zurückentstehende Hydroxyd in einem reaktionsfähigeren Zustande, in welchem es, wie gefälltes Gel, die zum Oxyd führende amphotere Wasserabspaltung leichter durchmacht.

Dies zeigt sich auch beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak oder Alkali.

Werden frische Hydroxydkörper mit 0,2-n. NH_3 geschüttelt, so färbt sich die Lösung nur schwach blau. Die Somatoide bleiben zunächst in fast gleicher Grösse erhalten, werden aber unter Verschwinden der Aggregatpolarisation wasserklar und oft radial gespalten; erst nach wiederholter Behandlung mit NH_3 geht alles in Lösung. Die Reaktion greift also gleichmässig im ganzen Körper an und zehrt ihn nicht von aussen nach innen auf. — Peroxydkörper geben in 0,2-n. NH_3 von vornherein starke Blaufärbung. Die Körper selbst hinterbleiben, wenn sie mit 0,5-proz. H_2O_2 behandelt waren, als grüne wasserklare Hydroxyd-Linsen, nach Vorbehandlung mit 10-proz. H_2O_2 als braune Oxydkörper. — In gleicher Weise, doch ohne teilweise Auflösung, wirkt 0,2-n. NaOH.

Die Reaktionsfolge: $Cu(OH)_2$ → Peroxydbildung → Rückbildung von $Cu(OH)_2$ bringt somit das Hydroxyd aus einer beständigen Form („β") in eine reaktionsfähigere („α").

Einen weiteren Einblick in die Verhältnisse verschaffen die Röntgenaufnahmn, edie in Fig. 3 zusammengestellt sind.



$Cu(OH)_2$ aus runden Oxalatkörpern.

$Cu(OH)_2$ mit 3-proz. H_2O_2 behandelt.

$Cu(OH)_2$ mit 10-proz. H_2O_2 behandelt.

$Cu(OH)_2$ regeneriert aus Nr. 3 (grün).

Zersetzungsprodukt von Nr. 4 bei 50° erzeugt. (Oxyd mit eingeschloss. O_2).

CuO, schwach geglüht.

Fig. 3.

Hydroxydkörper aus runden Oxalatsomatoiden (Nr. 2) geben das Hydroxyddiagramm, das schon aus früheren Aufnahmen bekannt ist, in scharfer Ausbildung. Das gleiche Spektrum, nur etwas verwischt, wird auch nach der Behandlung mit 3-proz. H_2O_2 erhalten (Nr. 3), während 10-proz. H_2O_2 es zum Verschwinden bringt, sodass statt seiner nur vier schwache, breite, aber spezifische Linien auftreten (Nr. 4). Die Verbindung

$CuO_2.H_2O$ scheint also ein eigenes, wenn auch nicht sehr straffes Gitter zu bilden. — Das aus dem 3%-Peroxydkörper regenerierte Produkt gibt wieder das reine Hydroxydspektrum (Nr. 5), der 10%-Körper (bei 50° zersetzt und eingeschlossenen Sauerstoff enthaltend), etwas abgeschwächt die Hauptlinien des Oxydspektrums (Nr. 6), das in dem geglühten Produkt (Nr. 7) scharf hervortritt.

3. Struktur der Hydroxydkörper.

Aus den vorstehenden Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Wie schon in den Oxalatsomatoiden, ist in den aus ihnen entstandenen Hydroxydkörpern das Material nicht einheitlich geordnet, sondern neben Partien, die durch die Verhältnisse im Reaktionskleinraum bereits zu einer gewissen Orientierung gebracht sind, finden sich noch uneingegliederte Anteile von höherer Dispersität. Diese treten zuerst — in verdünnter Lösung vielleicht allein — mit Wasserstoffperoxyd in Reaktion; die Zersetzung des Peroxyds liefert daher die Hauptmasse der Körper intakt als Hydroxyd zurück, nur ihre Grünfärbung zeigt, dass geringe Mengen von dispersem Kupfer(II)oxyd darin verteilt sind.

Bei höherer Wasserstoffperoxyd-Konzentration ergreift die Reaktion auch die dichteren, geordneten Bestandteile; das Hydroxydgitter bricht zusammen, um sich, wenn auch unvollkommen, zum Peroxydgitter neu zu ordnen. Der Vorgang ist aber nicht reversibel: dem zuerst vielleicht zurückgebildeten Hydroxyd gelingt die Ordnung zum Gitter nicht vollständig, bevor die dem dispersen Hydroxyd eigene spontane Wasserabspaltung einsetzt, und es entsteht Oxyd mit eingeschlossenem Sauerstoff.

C. Erzeugung und Eigenschaften von Kupferhydroxydkörpern aus anderen Verbindungen.

1. Versuche mit Schönit $[K_2Cu(SO_4)_2 + 6\,H_2O]$.

In früheren Mitteilungen[1]) wurde wiederholt die Umsetzung von Kupferschönitkrystallen zu Kupfer(II)hydroxyd behandelt.

Kleinkrystallines Material verwandelt sich beim Einbringen in Natronlauge in Hydroxyd, indem jeder Krystall zu einem isoliert bleibenden, gequollenen Gelkorn wird, das noch deutlich die Beziehung zum Ausgangskrystall zeigt und dessen Form beim Trocknen ziemlich scharf zurückgewinnt. Zwei Photos in einer der zitierten Arbeiten[2]) geben ein deutliches Bild von dem Vorgang. Die Körper zeigen im feuchten Zustand einen dunkelblauen, wenig durchsichtigen Kern und eine hellblaue durchscheinende Randzone, die in polarisiertem Licht stark aufhellt. Die ausgewaschenen Gelkörner erfahren beim Verbleiben unter Wasser meist schon nach kurzer Zeit eine Umwandlung zu CuO, die immer im Kern beginnt und häufig durch die Art ihres Fortschreitens eine gewisse Struktur in seinem Innern verrät, aber nicht auf die Randzone übergreift. Die getrockneten Körper sind beständig und geben Röntgenogramme, die eine gegenüber dem feuchten Korn weit vorgeschrittene, jedoch noch nicht scharfe Ordnung des Hydroxyds anzeigen.

[1]) Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); Helv. **12**, 512 (1929).

[2]) Helv., loc. cit.: Tafel II, Fig. 6a und 6b.

Da es für die Klärung des ganzen hier zur Diskussion stehenden Erscheinungsgebietes wichtig ist, über spezielle Objekte möglichst viel Einzelheiten in Erfahrung zu bringen, haben wir die Untersuchung dieser Kupfer(II)hydroxyd-Körper noch einmal aufgenommen, um namentlich über ihre Gliederung und damit ihre eigentliche Natur noch präzisere Vorstellungen zu gewinnen.

Es sei hier zunächst bemerkt, dass Präparate mit einheitlichen Körpern zuverlässig nur aus Krystallen einer gewissen mittleren Grössenordnung (0,1—0,5 mm) erhalten werden. Feiner krystallines oder gar gepulvertes Material liefert gequollene Massen, die gefällten Gelen schon recht nahe kommen; grössere Krystalle teilen sich schichtmässig auf oder zerbröckeln unregelmässig. Immerhin können Einzelindividuen bis 1 mm zur Aufklärung charakteristischer Eigenschaften der Körper und ihrer Entstehungsweise benutzt werden. Mit solchen Objekten wurden die folgenden Versuche angestellt:

1. Frische, noch feuchte Hydroxydkörper wurden mit Hilfe des Mikromanipulators[1]) untersucht. Sie lassen sich mit feinen Glasnadeln anstechen und durch Herausreissen kleiner Teile zersägen, ohne dass sie splittern (Phot. 16); an ihrer weichen, gelhaften Beschaffenheit ist danach nicht zu zweifeln. Im getrockneten Zustand sind sie einer solchen Bearbeitung nicht mehr fähig, sondern hart und spröde.

2. Die Volumenänderung bei der Umwandlung Krystall —➤ feuchtes Hydroxyd —➤ trockenes Hydroxyd wurde mikrometrisch verfolgt. Objektträger wurden mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen und auf sie, solange sie noch weich war, einige Schönitkrystalle aufgestreut und leicht angedrückt; bei der Behandlung mit Natronlauge blieben dann die Krystalle an ihrer Stelle, ohne behindert zu sein, die mit der Umsetzung verbundenen Veränderungen durchzumachen. Dabei ergab sich eine lineare Vergrösserung von durchschnittlich 3,5% am feuchten Körper, während beim Trocknen der ausgewaschenen Körner eine Kontraktion von ca. 9% gegenüber dem ursprünglichen Krystall eintrat. (Phot. 17 zeigt einen solchen Hydroxydkörper in seinem durch den Krystall geformten Paraffinbett nach dem Trocknen.) Wieder in Wasser gebracht, verändert sich der trockene Körper nicht; durch schwaches Alkali tritt aber fast augenblicklich eine Quellung ein, ohne dass freilich das ursprüngliche Volumen des frischen Hydroxyds wieder ganz erreicht wird.

3. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde festgestellt, dass die Breite der hellen Randzone feuchter Körper in keinem bestimmten Verhältnis zu ihrer Grösse steht, sondern stets ungefähr gleich ist. Sehr kleine Körper zeigen überhaupt keinen Kern; ent-

[1]) Instrument der Firma *Leitz* in Wetzlar.

lang künstlichen Bruchlinien am Krystall bildet sich der Rand in gleicher Weise aus wie an natürlichen Kanten. Sein Auftreten lässt sich vollständig unterdrücken, wenn der Lauge bei der Umsetzung Alkalisulfat oder Alkohol zugefügt wird; man erhält dann gleichmässig blaue, trübe Körper. Beim Trocknen schrumpft die Aussenschicht zu einer schmalen, im polarisierten Licht oft nur eben noch wahrnehmbaren Bande ein.

Dies alles macht deutlich, dass die Umwandlung in dünnen, dem Krystall anliegenden Lösungsschichten vor sich geht, die nach aussen etwas diffus sind, beim Fortschreiten der Reaktion nach dem Inneren aber am Gittergefüge festgelegt bleiben, so dass schliesslich der Vorgang immer mehr den Charakter einer streng örtlich gebundenen Krystall-Umsetzung annimmt. Verminderung des Lösevermögens des Mediums wirkt von vornherein in dieser Richtung.

Der hier herausgearbeitete Effekt zeigt, dass die Hydroxydkörper normalerweise von einer realen Hülle aus der gleichen Substanz, die den dispersen Kern bildet, aber in anderer Struktur umgeben sind. Mit einer derartigen Membran, die kontinuierlich in die Kernsphäre übergeht, ist auch in anderen Fällen zu rechnen, so dass z. B. die Hydroxydkörper aus Oxalat sicher ebenfalls mit einer wirklichen Haut umschlossen sind, worauf auch andere Beobachtungen hindeuten.

Bei Behandlung von Schönit-Hydroxydkörpern mit verdünntem Wasserstoffperoxyd (0,02% wie bei den nachfolgenden Versuchen in Teil II) dringt die Peroxydbildung rasch durch die helle Zone, aber nur langsam in den Kern vor — ein Zeichen für die lockere Struktur der Hülle, die der Diffusion geringen Widerstand entgegensetzt. Andererseits ist das Material der Aussenschicht offenbar schon mehr geordnet, da sie der spontanen Kupferoxydbildung viel länger trotzt und sich bei der Zersetzung des Peroxyds unverändert zurückbildet, während im Kern Oxydbildung erfolgt. Photo 18 veranschaulicht dies an einem zur Katalyse verwendeten Hydroxydkörper: im Inneren tritt das Oxyd, sehr charakteristisch strahlig von einzelnen Punkten aus sich ausbreitend, auf; die Hüllschicht ist frei davon.

Man gelangt so in der Tat zu bestimmten Vorstellungen über eine feinere Differenzierung im Aufbau auch dieser pseudomorphen Kleinkörper, der sicherlich auch bei kleineren Individuen ($\sim 0{,}1$ mm) der gleiche bleibt, obwohl er hier nicht so genau erforscht werden kann.

2. Kupfer(II)hydroxydkörper aus basischem Nitrat $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2]$.

Entstehung und Eigenschaften des Hydroxyds aus basischem Nitrat sind von *Labanukrom*[1]) eingehend beschrieben worden.

[1]) Koll.-chem. Beihefte, **29**, 82 (1929).

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit sei nur nochmals hervorgehoben, dass bei der Umsetzung die Form der Ausgangskrystalle vollständig, ihre optischen Eigenschaften fast unverändert auf das Hydroxyd übergehen. Das scharfe Röntgenspektrum lässt auf ein wohlgeordnetes Gitter schliessen, aber die $Cu(OH)_2$-Pseudomorphosen sind Mosaikkrystalle", die die Eigenschaften eines dispersen Körpers aus regelmässig orientierten Einzelkryställchen zeigen. Spontane Anhydrisierung tritt unter Lauge in Wochen, unter Wasser in Jahren nicht ein.

Neue Versuche mit dem Mikromanipulator beweisen, dass selbst unmittelbar nach der Umsetzung kein weiches Gel vorliegt, sondern die dünnen Blättchen noch dieselbe Spaltbarkeit wie das Ausgangssalz haben (Phot. 19).

Gegenüber Wasserstoffperoxyd verschiedener Konzentration verhalten sich die Hydroxydkrystalle qualitativ wie das Oxalathydroxyd, nur reagieren sie träger als dieses. Selbst nach Behandlung mit 25-proz. Wasserstoffperoxyd gaben sie immer noch, wenn auch abgeschwächt, das Hydroxydspektrum. Das aus dem schwarzbraunen Peroxyd zurückentstehende Hydroxyd ist aber auch hier mindestens teilweise weniger stabil. Photo 20 zeigt ein mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd hergestelltes Präparat nach dem Behandeln mit 0,1-n. NaOH: Kupfer(II)oxyd ist in zahlreichen Pünktchen über den Krystall verteilt.

3. Kupfer(II)hydroxydkörper aus basischem Carbonat $[CuCO_3 \cdot 3\ Cu(OH)_2]$.

Die Bildung von basischem Carbonat und seine Umsetzung zu Hydroxyd wurde ebenfalls von *Labanukrom*[1]) ausführlich beschrieben.

Das von uns verwendete Ausgangsmaterial, durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Kupfer(II)hydroxyd-Suspension erhalten, bestand aus guten runden Somatoiden, die von gleicher Grössenordnung wie diejenigen des Oxalats, jedoch aus sehr feinen, zentral angeordneten Fasern aufgebaut waren und das für solche Körper charakteristische schwarze Kreuz in den Schwingungsrichtungen des Nicols zeigten. Das daraus mit Natronlauge gewonnene Hydroxyd hatte die äussere Form vollständig bewahrt und gab ebenfalls noch scharf das Kreuz, so dass auch die innere Struktur als wesentlich gleichgeblieben anzusehen ist.

Immerhin lassen schon Beobachtungen von *Labanukrom* erkennen, dass bei der Umsetzung eine weitergehende Veränderung der Innengliederung und Abgrenzung für die Hydroxydkörper eingetreten ist. Art und Mechanismus derselben kommen zum Vorschein, wenn man natürlichen Malachit, dessen Spektrum übrigens völlig identisch mit dem unseres Ausgangspräparates gefunden wurde, der Einwirkung von Natronlauge unterwirft.

Der Effekt ist in Photo 21 schön zu übersehen: Die Umwandlung der faserigen Aggregate liefert keine scharfen Pseudomorphosen, sondern es treten gelartige Auspres-

[1]) l. c.

sungen an den Enden auf, die, wie schon früher wahrscheinlich gemacht wurde, aus zunächst ultramikroskopischen, langgestreckten Teilchen bestehen und sich nachträglich zu sichtbaren Nädelchen und Aggregaten von solchen ordnen. Eine Auflagerung von so geformtem Material ist sicher auch an den runden Hydroxydkörpern aus künstlichen Somatoiden vorhanden, sodass hier, wie in den vorher besprochenen Fällen, eine strukturell andersartige Aussenschicht den eigentlichen Körper umschliesst.

Die bei Behandlung mit Wasserstoffperoxyd entstehenden Peroxydkörper bilden in Wasser oder 0,1-n. NaOH Hydroxyd zurück, werden aber nicht wieder vollständig blau, sondern bleiben grün und sind häufig mit winzigen Pusteln von Kupfer(II)oxyd bedeckt — wiederum als Folge der geringeren Stabilität des aus der Peroxydzersetzung hervorgehenden Hydroxyds.

II. Wasserstoffperoxydkatalyse durch Kupfer(II)hydroxydkörper.

Die folgenden Versuche sollten den Einfluss der morphologischen Unterschiede von Kleinkörpern gleicher Stoffart bei einer topochemischen Reaktion aufzeigen und womöglich auf bestimmte Struktureigentümlichkeiten zurückführen. Die im Vorausgehenden beschriebenen Hydroxydkörper kamen als gut ausgewaschene, nach Behandlung mit Alkohol und Äther über Calciumchlorid getrocknete Präparate zur Verwendung.

A. Methodik.

Die Versuche wurden bei 0° in Jenenser Weithalskölbchen (100 cm^3) mit Flügelrührer und Thermometer angestellt. Die Rührgeschwindigkeit konnte bis 15 Touren/Sek. gesteigert werden, war aber, wie mit verschiedenen Präparaten festgestellt wurde, in weiten Grenzen ohne Einfluss auf die beobachtete Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxydlösung, die zu 0,02-n. aus *Merck*'schem Perhydrol hergestellt war. Ausgangstiter und Fortschritt der Zersetzung wurden mit 0,01-n. Permanganat-Lösung bestimmt.

Der einzelne Versuch gestaltete sich so, dass in die auf 0° abgekühlte Lösung je 0,5 Millimol $Cu(OH)_2$ (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes) eingebracht wurden. Nach je 5′ oder 10′ wurden aus dem Reaktionsgemisch 5 cm^3 entnommen, zentrifugiert und davon 3 cm^3 zur Titration in verdünnte Schwefelsäure gebracht. Als Zeitpunkt der Messung galt der Beginn des Zentrifugierens. Jeder Versuch wurde zwei- oder dreimal ausgeführt, für das Endresultat das Mittel genommen.

Die Genauigkeit des Verfahrens genügte, wie durch mannigfaltige Kontrollversuche festgestellt wurde und auch aus den Resultaten folgt, nicht nur der Absicht, eine relative Vergleichung durchzuführen, sondern gab auch weitere Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf im einzelnen.

B. Darstellung der Resultate.

Das Ergebnis jeden Versuchs wurde so festgelegt, dass zunächst die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Titer x sowie deren *Briggs*sche Logarithmen tabellarisch aufgenommen und dann die Resultate in Diagramme mit log x als Ordinate, t als Abszisse übertragen wurden.

Die Kurven bieten ein übersichtliches Bild von dem Gang der Reaktion und seiner Änderung in den verschiedenen Fällen. Sie nehmen nie einen ganz geradlinigen Verlauf, so dass offenbar log x keine einfache lineare Funktion der Zeit ist. In den meisten Fällen lassen sie sich aber so unterteilen, dass mindestens ein, bisweilen zwei geradlinige Stücke mehr oder minder ausgeprägt heraustreten, die oft ziemlich unvermittelt ineinander übergehen.

Für die geradlinigen Stücke wurde die Geschwindigkeitskonstante nach der Formel der monomolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c_A}{c_A - c_x}$$

berechnet, worin c_A die Anfangskonzentration der zerfallenden Molekelart, c_x die Menge der bereits zerfallenen zur Zeit t, folglich $c_A - c_x$ die Konzentration der noch vorhandenen Molekel bedeutet. Diese Konstanten leisteten ebenfalls gute Dienste für den Vergleich der verschiedenen Körper.

C. Katalytische Versuche.

1. Vergleichung der Hydroxydkörper verschiedenen Ursprungs.

Von den im folgenden mit (a) bis (d) bezeichneten Präparaten entspricht: (a) : Hydroxyd aus Schönitkrystallen (~ 0,1 bis 0,3 mm), (b) : aus runden Oxalatsomatoiden (10—20 μ), (c) : aus basischem Carbonat (künstl. Malachit) (10—25 μ), (d) : aus Krystallen von basischem Nitrat (Blättchen bis 0,2 mm).

Die verschiedene Wirksamkeit der vier Körper tritt in den Konstanten und Kurven ausgesprochen hervor (Fig. 4).

Die Differenzen sind viel grösser, als dass sie auf Versuchsfehler (z. B. Verwendung nicht ganz gleicher Mengen wirksamer Substanz usw.) zurückgehen könnten. Bei allen Präparaten nimmt die Konstante vom Beginn des Versuchs an zuerst zu, bleibt dann eine Zeitlang wirklich konstant, um gegen das Ende wieder leicht abzunehmen. Die Konzentrations-Zeitkurven würden also, wenn auch schwach ausgeprägt, deutlich S-förmigen Verlauf zeigen, ausgenommen beim Oxalat-Hydroxyd, das hier in Gestalt kleiner, gealterter Somatoide benutzt wurde, und die einem solchen entsprechende Abflachung in der log x/t-Kurve nicht aufweist, während sie bei später folgenden Versuchen ebenfalls gefunden wurde.

Die Konstante für die geradlinigen Mittelstücke steigt in der Reihe (d) < (c) < (b) < (a) fast auf das Zehnfache an. Da (a) das gröbste Korn hat, sind die Unterschiede nicht durch die Grösse der Teilkörper, sondern durch deren innerstrukturelle Eigenschaften bedingt. Dies geht noch klarer aus der folgenden Versuchsreihe hervor.

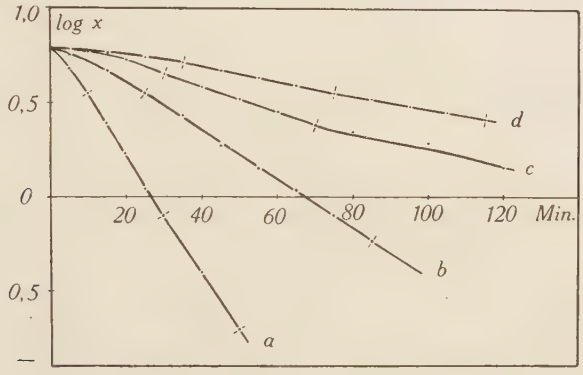


Fig. 4.

a) Hydroxyd aus Schönit $\begin{pmatrix} k_1 = 0{,}0324 \\ k_2 = 0{,}0301 \end{pmatrix}$
b) Hydroxyd aus Oxalat $(k = 0{,}0130)$
c) Hydroxyd aus bas. Carbonat $(k = 0{,}0068)$
d) Hydroxyd aus bas. Nitrat $\begin{pmatrix} k_1 = 0{,}0039 \\ k_2 = 0{,}0034 \end{pmatrix}$

2. Änderung der Wirksamkeit bei Zerstörung der Kleinkörperstruktur.

Die Hydroxyde (a) bis (d) wurden durch Verreiben in der Achatschale annähernd gleich fein pulverisiert. Von (a), (c), (d) kam das gleiche Präparat wie bei Versuch 1 zur Verwendung, von (b) eines mit grossen Somatoiden, das einige Tage alt war und mit dem von Versuch 3 (d) verglichen werden muss.

Die Wirkungsänderung ergibt sich aus dem Diagramm (Fig. 5), in welchem zu leichterem Vergleich die Kurven der zugehörigen nicht pulverisierten Körper mit eingezeichnet sind. Die Aktivität ist beim Hydroxyd aus Oxalat und Schönit beträchtlich herabgesetzt, bei denen aus Malachit schwach, aus basischem Nitrat stark erhöht; die Konstante k ist im letzteren Falle verdreifacht.

Dies beweist zunächst noch einmal, dass nicht die Korngrösse der Teilkörper die unter 1 erhaltenen Unterschiede verursacht, sondern ihre Feinstruktur. Letztere wird bei den gegliederten Systemen (a), (b), (c) durch die mechanische Behandlung zerstört, indem der Feinbau zerdrückt wird. Die dadurch ver-

minderte Reaktionsfähigkeit wird offenbar durch die Vergrösserung der Gesamtoberfläche der Teilchen nicht oder mangelhaft (vgl. (c)) ausgeglichen.

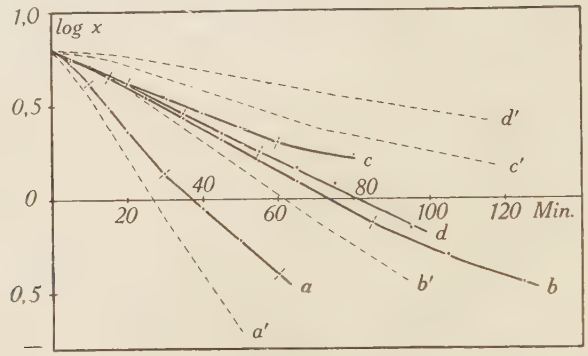


Fig. 5.

a) Hydroxyd aus Schönit $\begin{bmatrix} k_1 = 0{,}0238 \\ k_2 = 0{,}0181 \end{bmatrix}$ vorher $\begin{matrix} 0{,}0324 \\ 0{,}0301 \end{matrix}$ (a′)]

b) Hydroxyd aus Oxalat [k = 0,0111 vorher 0,0146 (b′)]

c) Hydroxyd aus bas. Carbonat [k = 0,0079 „ 0,0068 (c′)]

d) Hydroxyd aus bas. Nitrat [k = 0,0106 „ 0,0039 (d′)]

(a′, b′, c′, d′) Dieselben Präparate unbearbeitet.

Es zeigt sich daran recht deutlich, dass die Kleinkörper organisierte Stoffkomplexe sind, die nur als ganze ihre typische Wirksamkeit besitzen. Gerade das andersartige Verhalten des Hydroxyds (d), bei welchem man es mit geordneten Mosaikkrystallen zu tun hat, rückt das ins Licht. Denn hier bleibt beim Verreiben die innere Struktur gleich, aber mit der Vergrösserung der äusseren Oberfläche wird auch die Zugänglichkeit des Innengefüges vermehrt, so dass die Aktivität eine starke Steigerung erfährt.

Die reziproke S-Form der Kurve ist überall noch vorhanden, doch nähern sich die ersten Kurvenstücke schon etwas mehr einer Geraden. In ihnen findet also wohl die Diffusionszeit in die Körper einen Ausdruck, wenn diese auch nicht der wichtigste Faktor für das Zustandekommen einer Anlaufsperiode ist (s. u.).

3. Einfluss der Alterung bei Hydroxydkörpern aus Oxalat.

Grosse Somatoide wurden in verschiedenen Altersstufen nach 1, 2, 4 Tagen und 4 Wochen seit der Herstellung auf ihre Wirksamkeit untersucht; das Präparat war verschlossen aufbewahrt.

Die Aktivität nahm mit dem Alter anfangs rasch, später langsamer ab; die Konstante sank nach 4 Wochen auf ¾ des anfänglichen Wertes. Die Körper erfahren also beim Aufbewahren eine innere Zustandsänderung, deren Ursache man in einer zunehmenden

Ordnung oder Umgruppierung der Feinbestandteile ihrer Struktur zu suchen haben wird. Die reziproke S-Form ist bei allen Kurven noch deutlich ausgeprägt (Fig. 6).

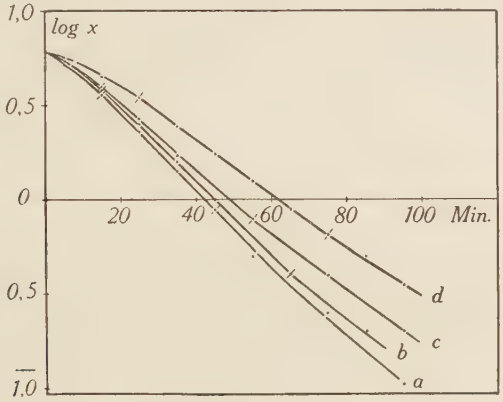


Fig. 6.
Hydroxyd aus Oxalat

a) 1 Tag alt ($k = 0{,}0203$)
b) 2 Tage alt ($k = 0{,}0197$)
c) 4 Tage alt ($k = 0{,}0173$)
d) 4 Wochen alt ($k = 0{,}0146$)

4. Vorbehandlung der Körper mit Wasserstoffperoxyd.

Um die Rolle einerseits des Hydroxyds, andererseits des Kupferperoxyds bei der Katalyse zu klären, wurde die Aktivität der ursprünglichen Körper mit der von Präparaten verglichen, die zuvor mit Wasserstoffperoxyd-Lösungen verschiedener Konzentration behandelt waren.

Zur Verwendung kamen: (a): gewöhnliches Oxalathydroxyd (grosse Somatoide), (b): dasselbe mit 1-proz., (c): mit 3-proz., (d): mit 10-proz. Wasserstoffperoxyd vorbehandelt.

Die Einwirkung dauerte 3 Minuten bei 0°; die Präparate wurden wie sonst ausgewaschen, abgesaugt, mit Alkohol und Äther getrocknet, aber gleich nach der Herstellung benutzt (Fig. 7).

Im Diagramm fällt dreierlei auf: 1. Je höher die Wasserstoffperoxyd-Konzentration bei der Vorbehandlung war, desto stärker ist die Aktivität herabgesetzt. 2. Die Induktionsperiode ist bei den vorbehandelten Präparaten verschwunden; die Kurven münden zum Teil mit grosser Genauigkeit geradlinig in den Anfangspunkt. 3. Im letzten Teil zeigen die Kurven der vorbehandelten Präparate eine verhältnismässig starke Knickung nach unten.

Auf Grund dieser Befunde kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, dass die Hauptursache für die Anlaufsperiode neben der Diffusionsverzögerung die erste Bildung von Peroxyd

ist, die eine gewisse Zeit braucht. Der Wasserstoffperoxyd-Zerfall setzt erst dann richtig ein, wenn das Peroxyd im Hydroxyd mit einer gewissen Konzentration vorliegt. Die für den glatten Verlauf günstigste Konzentration ist aber nicht sehr gross, denn je durchgreifender das Hydroxyd vorbehandelt wurde, desto mehr nimmt die Zerfallgeschwindigkeit für Wasserstoffperoxyd ab. Die auffälligen Knickpunkte könnten dann bedeuten, dass hier die Rückzersetzung des Peroxyds soweit fortgeschritten ist, dass wieder jene optimale Konzentration besteht.

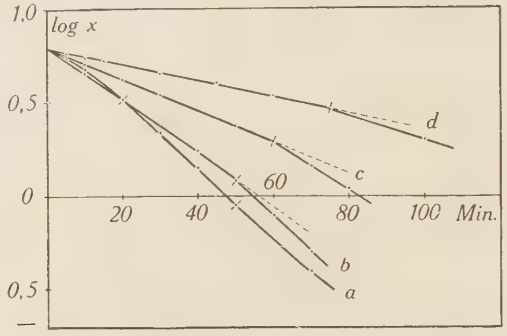


Fig. 7.

a) Gewöhnl. Oxalathydroxyd ($k = 0{,}0188$).
b) Vorbehandelt mit 1-proz. H_2O_2 ($k = 0{,}0143$).
c) „ „ 3-proz. H_2O_2 ($k = 0{,}0084$).
d) „ „ 10-proz. H_2O_2 ($k = 0{,}0044$).

Präzisere Anschauungen zum Verständnis der Beobachtungen vermittelt die Theorie von *Langmuir*, nach welcher heterogene Reaktionen nur an der Phasengrenze fest/fest vor sich gehen.

Nach den morphologischen Untersuchungen in Teil I dürfen wir annehmen, dass das Innere der hier verwendeten Hydroxydkörper aus Oxalatsomatoiden in der Weise gegliedert ist, dass mehr oder weniger geordnete bis krystalline primäre Bestandteile zu oder mit sekundären Strukturelementen in einem geregelten, aber einigermassen lockeren Gefüge vereinigt sind, auf welchem der spezifische Innenbau und die äussere Gestalt der nach aussen höchstens noch durch eine dünne, durchlässige Hüllschicht abgegrenzten Körper beruht. In diesem System spielt sich der Wasserstoffperoxyd-Zerfall als heterogene Reaktion an Hydroxyd/Peroxyd-Grenzschichten ab. Die Diffusion geht im Innenraum zwar verlangsamt, doch noch ziemlich leicht von statten, aber die Bildung der von der *Langmuir*schen Theorie geforderten „Zwischenschicht" erfordert Zeit. Der Zustand, in welchem die Hälfte der unmittelbar zugänglichen inneren Oberflächen mit Peroxyd bedeckt ist, würde dem Optimum entsprechen. Bei verstärkter Peroxydbildung wird die Hydroxyd/Per-

oxyd-Phasengrenze in tiefere Schichten der Struktur-Bestandteile verlegt, und da die Diffusion dahin naturgemäss behindert ist, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit für Wasserstoffperoxyd stark gebremst. Rückt im Verlauf der Reaktion die Zwischenschicht wieder mehr an die Oberfläche der Primär-Teile, so steigt die Aktivität des Körpers an und der Knick in den Kurven würde sich erklären.

5. Einfluss der Temperatur und des p_H des Reaktionsgemisches.

a) Versuche bei 18°. — Verglichen wurde die Wirksamkeit von Hydroxydkörpern (a): aus Oxalat, (b): aus Malachit, (c): aus basischem Nitrat, bei 18° mit derjenigen bei 0°. Hydroxyd aus Schönitkrystallen wurde wegen seiner von vornherein grossen Aktivität hier ausser Betracht gelassen (Fig. 8).

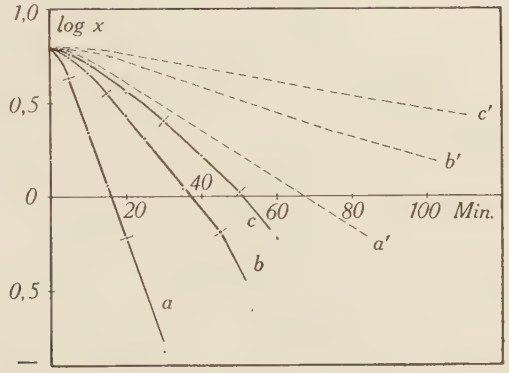


Fig. 8.

a) Hydroxyd aus Oxalat bei 18° ($k = 0{,}0570$)
b) „ „ bas. Carb. „ 18° ($k = 0{,}0246$)
c) „ „ bas. Nitrat „ 18° ($k = 0{,}0192$)
a′, b′, c′: Dieselben Präparate bei 0°.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxyd-Lösung war bei 18°, wie zu erwarten, stark erhöht. Die Temperaturkoeffizienten betrugen: bei (a): 2,2/10°, bei (b): 2,0/10°, bei (c): 2,7/10°; alle drei sind also von gleicher Grössenordnung. Die geringen Unterschiede sind wohl ein Ausdruck der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit im Innern der verschieden strukturierten Körper.

Vergleicht man das Ergebnis mit den Beobachtungen über die Wirkung des Pulverisierens, so liegt nahe, den etwas stärkeren Temperatureinfluss bei (c) darauf zurückzuführen, dass die Innenteile der Mosaikkrystalle der Reaktion durch erhöhte Diffussionsgeschwindigkeit schneller zugänglich werden, wie dies durch auch Verreiben erreicht wird.

Der Knick nach unten, den die Kurven für (a), (b), (c) aufzuweisen scheinen, würde, vorausgesetzt, dass er reell ist, im Sinne der Deutung der Beobachtungen in Versuchs-

reihe 4 besagen, dass sich im Innern eine optimale Peroxydbedeckung ausgebildet hat, doch sollen weitere Schlüsse hieran nicht geknüpft werden, da die letzten Messungen in der logarithmischen Darstellung nicht sicher genug sind.

b) Versuche in alkalischem Medium. — Der Einfluss, den das p_H der Lösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd hat, ist aus vielen Untersuchungen bekannt.

Systematische Versuche mit Puffergemischen liessen sich mit unserem Versuchsmaterial nicht ausführen, da die gebräuchlichen Regulatoren mit Kupfer(II)hydroxyd reagieren. Die Wirksamkeit der Körper wurde, offenbar durch die Ausbildung von Deckschichten, meist auf ganz geringe Werte reduziert.

Wir haben daher nur einen Versuch bei Zusatz von Alkali (NaOH) angestellt. Um den Einfluss von Luftkohlendioxyd auszuschalten, das die Bildung von basischem Kupfercarbonat veranlassen konnte, wurde ein lebhafter Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet (Fig. 9).

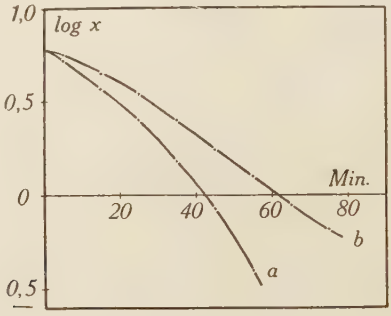


Fig. 9.

a) Hydroxyd aus Oxalat $p_H = 11{,}0$
b) „ „ „ $p_H = 6{,}7$

Für die verwendete Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde p_H 6,7 gemessen; der Wert blieb auch nach Zusatz von Oxalathydroxyd konstant. In der alkalisch gemachten Flüssigkeit war das p_H 11,0.

Die Steigerung der Aktivität des Katalysators durch Erhöhung des p_H des Mediums ist deutlich. Im Diagramm fällt ferner auf, dass die neue Kurve nicht die reziproke S-Form zeigt und auch das mittlere geradlinige Stück fehlt; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also dauernd zu (k wächst von 0,0158 bis 0,0327). Das Hydroxyd wurde auch nicht wie sonst, braun, sondern höchstens oliv. Offenbar steigert der Alkalizusatz vor allem die Zersetzungsgeschwindigkeit des intermediären Peroxyds und damit auch seine Rückbildung, so dass die Wasserabspaltung aus sekundärem Kupfer(II)hydroxyd zurückgedrängt bleibt.

6. Aktivität und Anhydrisierung der Hydroxydkörper.

Wie in Teil I gezeigt wurde, wandeln sich ursprünglich stabile Hydroxydkörper nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd teilweise in braunes Oxyd um, da das aus Peroxyd zurückgebildete Kupfer(II)hydroxyd reaktionsfähiger für die spontane Wasserabspaltung ist.

Um den Einfluss der Anhydrisierung auf die Aktivität zu studieren, wurden Katalysen unter Benutzung von Oxalathydroxyd mit folgenden Präparaten durchgeführt:

(a): grüne Somatoide, $Cu(OH)_2$ mit geringen Mengen von dispersem CuO, aus Peroxydkörpern (3%) in vier Wochen wieder freiwillig zurückgebildet;

(b): Körper aus Hydroxyd durch Behandeln mit 10-proz. H_2O_2 erhalten, braun, Peroxyd neben Oxyd und wahrscheinlich auch Hydroxyd enthaltend, 1 Monat alt;

(c): oxydhaltige Hydroxydkörper, braun, vier Stunden auf 125° erhitzt;

(d): CuO-Körper, bei 200° entwässert.

Die Aktivität geht mit zunehmendem Oxydgehalt stark zurück, so dass Kupfer(II)hydroxyd offenbar die eigentlich wirksame Substanz ist (Fig. 10).

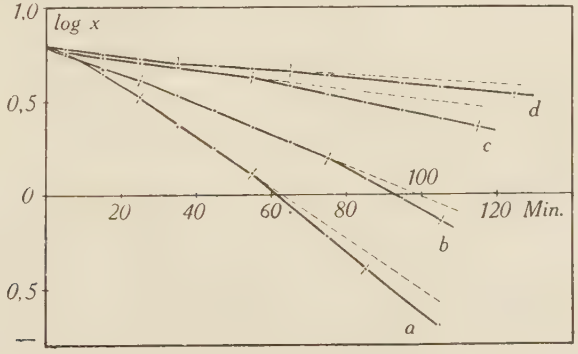


Fig. 10.

a) Grünes $Cu(OH)_2$ aus Peroxyd (3%) $\begin{bmatrix} k_1 = 0{,}0135 \\ k_2 = 0{,}0163 \end{bmatrix}$

b) Braunes Peroxad, 1 Monat alt $\begin{bmatrix} k_1 = 0{,}0083 \\ k_2 = 0{,}0113 \end{bmatrix}$

c) Hydroxyd mit Oxyd $\begin{bmatrix} k_1 = 0{,}0027 \\ k_2 = 0{,}0044 \end{bmatrix}$

d) Oxyd $\begin{bmatrix} k_1 = 0{,}0015 \\ k_2 = 0{,}0020 \end{bmatrix}$

Die Kurve für reine Oxydkörper(d) nähert sich einer Geraden, doch ist auch bei ihr noch die Unterteilung in mehrere geradlinige Stücke festzustellen, die bei (a), (b), (c), sehr ausgesprochen ist; bei (a) und (b) tritt auch die Induktionsperiode hervor. Eine weitergehende Diskussion ist bei der chemischen Uneinheitlichkeit der Körper kaum statthaft. Beachtenswert ist, dass dieselbe Abknickung der Kurve im letzten Teil auftritt, die bei den Katalysen mit Peroxydkörpern charakteristisch gefunden wurde, sodass man schliessen möchte, es sei entweder auch dort Oxydbildung für den Effekt verantwortlich, oder hier noch Peroxyd vorhanden.

Im Anschluss an diese Beobachtungen wurde schliesslich noch ein Versuch ausgeführt, bei welchem ein und dasselbe Hydroxydpräparat (aus Oxalat) mehrmals unmittelbar nacheinander zur Katalyse verwendet wurde.

Es wurde so verfahren, dass eine Wasserstoffperoxyd-Lösung in der üblichen Menge und Konzentration (bei 18°) mit dem gewohnten Gewicht Hydroxyd so lange gerührt wurde, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfand. Dann wurde die Hälfte der Flüssigkeit gegen das gleiche Volumen doppelt so starker Wasserstoffperoxyd-Lösung ersetzt und nach viermaliger Wiederholung schliesslich die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

Es ergab sich für den geradlinigen Teil der Kurve die Konstante 0,0580 in guter Übereinstimmung mit derjenigen eines Versuches mit frischem Hydroxyd ($k = 0{,}0570$); eine Ermüdung des Katalysators war danach nicht zu bemerken. Gefälltes Kupfer(II)hydroxyd lässt sehr schnell in seiner Aktivität infolge Kupfer(II)-oxyd-Bildung nach. Der Versuch zeigt daher aufs neue, dass eine an sich chemisch wenig stabile Substanz stabilisiert wird und konstante Eigenschaften aufweisen kann, wenn sie in die Form von Somatoiden eingeht.

Schluss.

Für einen kurzen zusammenfassenden Rückblick auf die vorliegende Untersuchung gehen wir von den Beobachtungen aus, die in Teil II behandelt sind.

1. Die katalytischen Versuche hatten zunächst nur den Zweck, eine Anzahl „Kleinkörper" aus gleicher Substanz, die aus verschiedenen festen Verbindungen durch die gleiche Umsetzungsreaktion bei gleichen äusseren Bedingungen entstehen, aber morphologisch ziemlich weitgehend spezifizierbar sind, auch nach reaktionskinetischen Merkmalen zu vergleichen und eventuelle Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit auf bestimmte strukturelle Besonderheiten zurückzuführen.

Diese Absicht kann als einigermassen erreicht angesehen werden: der verschiedenen Beschaffenheit der Körper, die sich aus ihrer Genese ergibt, lassen sich gewisse Effekte und Züge in der Einwirkung auf Wasserstoffperoxyd zuordnen.

Die Eigentümlichkeiten des zeitlichen Verlaufs der Wasserstoffperoxyd-Spaltung selbst und den molekularchemischen Mechanismus der katalysierenden Wirkung von Kupfer(II)hydroxyd zu studieren, lag nicht in unserem Plan. Eine Fortführung der Versuche in dieser Richtung wird aber gerade in Verbindung mit den hier ermittelten Tatsachen von Interesse sein, wobei es sich namentlich auch darum handeln wird, den Anschluss an die zahlreichen wertvollen Unter-

suchungen zu finden, die zuerst von der *Bredig*'schen Schule, neuerdings von verschiedenen anderen Forschern ausgeführt wurden[1]). Beziehungen zu ihnen, die sich bereits erkennen lassen, sind vorläufig unerörtert geblieben, doch ergeben sich auch schon im Rahmen der von uns behandelten Fragen Folgerungen von allgemeinerer Bedeutung für die heterogene Katalyse.

2. Vor allem hat sich gezeigt, dass die Binnenbeschaffenheit der Kleinkörper den Reaktionsverlauf entscheidend bestimmt. Einige der benutzten Körper sind zwar nach aussen durch eine mehr oder weniger deutlich nachweisbare Hüllschicht abgegrenzt, aber diese Membran, in der sich der gleiche Stoff in einem chemisch und morphologisch andersartigen Zustand befindet, behindert nicht das Vordringen der Reaktion ins Innere und beteiligt sich an ihr nur untergeordnet. Der katalytische Vorgang verläuft also zur Hauptsache im Inneren der Körper.

Für die Wirksamkeit des Inneren ist nicht lediglich der Grad der Aufteilung des Materials, sondern auch seine spezifische Anordnung und Gliederung massgebend: mechanische Zerstörung der Innenstruktur verändert das spezifische Verhalten. Daraus folgt zugleich, dass die Eigenart des Katalysators von der speziellen Bildungsreaktion nicht schlechthin, sondern nur insoweit abhängt, als diese durch ihre räumlichen Bedingungen infolge der Bindung an einen festen Ausgangskörper dem Produkt eine bestimmte Struktur erteilt[2]).

3. Dass die Bildung eines Peroxyds die vermittelnde Reaktion der Wasserstoffperoxyd-Spaltung durch Kupfer(II)hydroxyd ist, kann kaum bezweifelt werden. Zugleich machen die Beobachtungen an unseren Kleinkörpern sehr wahrscheinlich, dass die Berührungsfläche Peroxyd/Hydroxyd von ausschlaggebender Bedeutung für die katalytische Reaktion ist, wodurch der Anschluss an die Theorie von *Langmuir* hergestellt wird.

4. Der Zerfall des Kupferperoxyds führt zu Kupfer(II)hydroxyd zurück; aber dieses nimmt eine gegenüber dem erstvorhandenen Körper reaktionsfähigere Form an, in welcher es die spontane Umbildung zu Kupfer(II)oxyd erleiden kann. Tritt dies ein, wird also der Reaktionsträger chemisch verändert, so wird seine Aktivität herabgesetzt, da Kupfer(II)oxyd trotz höherer Dispersität nicht oder schwer mit Wasserstoffperoxyd unter Peroxydbildung reagiert.

[1]) Unmittelbare Anknüpfungspunkte bieten Versuche von *Bredig*, von *Antropoff* u. a. zur Topochemie der pulsierenden Katalyse mit ihren Ausblicken auf die Fermentreaktionen einerseits, die neueren Theorien der Kontaktkatalyse andererseits, sowie von *v. Euler* und Mitarbeitern an Kupfer- und anderen Metallverbindungen.

[2]) Beide Resultate dürften in vielen Fällen auch auf Reaktionsträger viel kleinerer Dimensionen als sie hier verwendet wurden, übertragen werden können, — d. h. selbst für Teilchen fester und flüssiger kolloid-disperser Systeme Geltung behalten.

Dieser Nebenvorgang hat bei mässiger Beanspruchung des Körpers (in verdünnter Wasserstoffperoxyd-Lösung) geringe Bedeutung, wahrscheinlich weil das sekundäre Kupfer(II)hydroxyd unter den topochemischen Bedingungen, bei denen es entsteht, auch wieder die Möglichkeit hat, sich seinem ursprünglichen Gefüge einzuordnen, ehe die langsamer verlaufende Anhydrisierung Platz greift. Der Katalysator hält sich also sozusagen selbst intakt, soweit nicht etwa durch Nebenumstände, z. B. die mechanische Wirkung der Sauerstoffentwicklung das lockere sekundäre Hydroxyd von seiner Unterlage abgelöst wird[1]).

In stärkerer Wasserstoffperoxyd-Lösung nimmt mit der durchgreifenden Reaktion die sekundäre Hydroxydbildung, als deren Folge der Körper mehr und mehr in Kupfer(II)oxyd übergeht, zu. Auch hierbei wird indessen der Körper selbst nicht zerstört; die Aussenform und, soweit sich beurteilen lässt, im wesentlichen die Innengliederung bleiben erhalten.

Das führt zu den Besonderheiten der Körper selbst zurück, die in Teil I ausführlich beschrieben wurden und hier nur noch einmal kurz bezeichnet werden sollen.

5. Die Kleinkörper sind gleichzeitig Erzeugnisse und Träger von „Kleinraumreaktionen", wobei wir unter Kleinkörpern sowohl eigentliche Somatoide im früher beschriebenen Sinne als auch die mehr pseudomorphen Umsetzungsprodukte kleiner Krystalle verstehen. Sie gehen als spezifisch geformte bzw. organisierte Gebilde aus ihrem Entstehungsprozess hervor und sind bei Einhaltung bestimmter Bedingungen geradezu auffällig gut reproduzierbar, selbst wenn ihre Darstellung über mehrere getrennte Stufen geht.

Diese Tatsache ist schon an sich bedeutungsvoll, weil sich aus ihr schliessen lässt, dass Folgevorgänge, die sich im natürlichen Geschehen unmittelbar aneinander anschliessen, erst recht zu konstanten Bildungen führen müssen. Grundlage und Voraussetzung dafür ist die Ortsgebundenheit der Vorgänge, die hier in besonderer Art und Form verwirklicht ist.

6. Die Entstehung der regelmässigen und gleichartigen Kleinkörper ist auf bestimmte Dimensionen beschränkt, die sich allerdings zahlenmässig nicht ein für allemal angeben lassen; je nach der Natur der Stoffe und nach sonstigen Umständen ist ein gewisser Spielraum für die Körpergrösse, bei der die charakteristischen Eigen-

[1]) Wir glauben in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen gerade auch an $Cu(OH)_2$, dass auf einem solchen Effekt das Auftreten der in Teil I beschriebenen CuO-Flecken auf den Hydroxydkörpern aus Schönit und basischem Nitrat nach der Wasserstoffperoxyd-Behandlung beruht, denn deren Verteilung und eigentümlich strahlige Struktur erweckt den Eindruck, dass reaktionsfähiges Hydroxyd durch Sauerstoffbläschen von dem Grundkörper abgedrängt wurde und sich umgewandelt hat, weil seine Ordnung nicht mehr topochemisch unterstützt wurde.

schaften vorhanden sein können, gegeben. Allgemein lässt sich aber sagen, dass dabei Raumbereiche in Frage kommen, innerhalb derer Masseneigenschaften und Grenzflächenkräfte von Stoffaggregationen in wirksame Beziehung mit chemischen und krystallographischen Ordnungskräften zu treten vermögen. Schon die Abgrenzung eines Kleinraumes vollzieht sich auf dieser Basis, wobei auch der Möglichkeit zur Entwicklung besonderer Hüllschichten eine gewisse Rolle zufallen mag. Die Ausbildung des Kleinraums ermöglicht dann zugleich die Auswirkung von orientierenden Kräften in der Hervorbringung gegliederter Somatoide.

7. Die Kleinkörper solcher Entstehungsart sind vielfach merkwürdig haltbare Gebilde. Einmal entstanden, können sie wohl gelegentlich noch spontane Umgruppierungs- oder Anpassungsprozesse im Innern durchmachen und dadurch Alterungserscheinungen zeigen, doch wurden bisher kaum jemals prinzipielle Umgestaltungen beobachtet. Infolgedessen bleiben selbst bei durchgreifender Umbildung ihres Materials durch topochemische Reaktionen Aussenform und Grundstruktur gewöhnlich vollständig bewahrt. Wiederholt wurde auch schon darauf aufmerksam gemacht, dass instabile Stoffarten in Gestalt von Somatoiden oft relativ haltbar werden. Wird die alte Form doch gesprengt, so lebt sie vielfach wenigstens in neuen regelmässigen Gestalten, die sich aus ihr entwickeln, erkennbar fort, wofür die Umsetzung von Kupfer(II)-hydroxyd-Somatoiden zu Kupfer(II)oxalat ein schönes Beispiel abgab.

Alle diese Eigentümlichkeiten bewirken, dass auch die Reaktionen selbst, die in Kleinkörpern ablaufen, in eigenartiger Weise „gesichert“ oder „gesteuert“ erscheinen. Hierbei spielt das topochemische Moment in Gestalt einer Lokalisierung der Vorgänge an bestimmten Strukturelementen der Reaktionsträger eine entscheidende Rolle, doch können die „Kleinraumreaktionen“ schon an sich als ein besonderer Typus topochemischer Prozesse gelten. In der Bildung und Betätigung von Reaktionskleinräumen aber, auf die hier das Augenmerk gelenkt werden sollte, offenbart sich ein Mittel der Natur, verschiedenartige Vorgänge und Faktoren zu geregeltem Zusammenwirken zu bringen. Man kann deshalb darin eines der Prinzipien sehen, durch welches die Bildung von „gestaltmässigen“ Ganzheiten ermöglicht wird, wie sie das Produkt fast aller genetischen Stoffbildung sind.

Inhaltsübersicht.

Einleitung: Kleinkörper als Reaktionskleinräume.

I. Bildung von Kleinkörpern aus Kupferverbindungen.

A. Abscheidungsformen von Kupferoxalat.

1. Fällung äquivalenter $Cu^{\cdot\cdot}$- und Ox''-Lösungen. — Einfluss von Temperatur und Konzentration.

2. Diachrone Bildung.
3. Verzögerung der Fällung durch Zusätze.
4. Analytisches.
5. Natur der Oxalatkörper.

B. Umwandlung von Kupferoxalat in Hydroxyd.

1. Die Einwirkung von Natronlauge.
2. Reaktionen an Hydroxydkörpern.
   a) Rückbildung von Oxalat.
   b) Einwirkung von Wasserstoffperoxyd.
3. Struktur der Hydroxydkörper.

C. Erzeugung und Eigenschaften von Kupferhydroxydkörpern aus anderen Verbindungen.

1. Versuche mit Schönit [$K_2Cu(SO_4)_2 + 6\,H_2O$]
2. $Cu(OH)_2$-Körper aus basischem Nitrat [$Cu(NO_3)_2 . 3\,Cu(OH)_2$].
3. $Cu(OH)_2$-Körper aus basischem Carbonat [$Cu\,CO_3 . 3\,Cu(OH)_2$].

II. Wasserstoffperoxydkatalyse durch Kupferhydroxydkörper.

A. Methodik

B. Darstellung der Resultate.

C. Katalytische Versuche.

1. Vergleichung der Hydroxydkörper verschiedenen Ursprungs.
2. Änderung der Wirksamkeit bei Zerstörung der Kleinkörperstruktur.
3. Einfluss der Alterung bei Hydroxydkörpern aus Oxalat.
4. Vorbehandlung der Körper mit Wasserstoffperoxyd.
5. Einfluss der Temperatur und des p_H des Reaktionsgemisches.
6. Aktivität und Anhydrisierung der Hydroxydkörper.

Schluss.

Anorgan. Laboratorium der Universität Bern.

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie". Bodenstein-Festband.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, 1931.

Beobachtungen am Kupfervitriol.

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen. II[1]).

Von

V. Kohlschütter und H. Nitschmann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 31.)

[1]) I. Mitteilung: Helv. chim. Acta **13**, 978. 1930.

Der Abbau von Kupfervitriolkristallen wurde röntgenographisch, mikroskopisch und chemisch im Hinblick auf den Verlauf der Reaktionen und die Natur der Um- und Neubildungen untersucht, wobei die Vorgänge und Erscheinungen vor allem in ihrer Komplexität erfasst werden sollten.

1. Gewissen Substanzen ist eine sozusagen repräsentative Funktion in der Chemie zugefallen, insofern sie neuen Betrachtungs- und Forschungsweisen immer wieder als Beispiel oder Prüfstein dienen, ohne dass ihre Bedeutung an sich sie besonders heraushebt. Was hierbei auf der Spirale fortschreitender Erkenntnis nacheinander ins Blickfeld rückt, sind meist Teilbeziehungen allgemeingültiger Art, die jedesmal auf einer anderen Ebene liegen, aber schliesslich doch durch ihre Verbundenheit mit dem gleichen Objekt eine Einheit bilden und als verschiedene Seiten desselben Ganzen auch aufeinander Bezug haben müssen. Dadurch werden Auswirkungen ihrer gegenseitigen Bedingtheit und Zusammenhänge ein Untersuchungsgegenstand für sich, der vor das Problem stellt, komplexe Gegebenheiten als Ursache und als Folge kausal zu verbinden.

Es ist von Nutzen und nicht ohne Reiz, sich das Gesagte an der Rolle zu vergegenwärtigen, die der „blaue Vitriol" — übrigens gerade auch infolge seines farbigen Äusseren — bei der Entwicklung chemischer Anschauungen gespielt hat und noch spielen kann.

2. In der Abhandlung, die den ersten Band der heute vom Jubilar betreuten Zeitschrift eröffnete, hat VAN 'T HOFF[1]) (nach Versuchen von FROWEIN) die Entwässerung der Verbindung $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ unter die Gesetze des thermodynamischen Gleichgewichts gestellt und durch Herausarbeitung der Stufenfolge ihres Abbaus zugleich eine einleuchtende Illustration der Phasenregel in ihrer Anwendung auf heterogene

[1]) VAN 'T HOFF, Z. physikal. Ch. **1**, 1. 1887.

Reaktionen geboten. So steht der Kupfervitriol dort gleichsam als das Symbol einer Epoche vorwiegend physikalisch-chemischer Stoffbetrachtung. Andererseits knüpft die Konstitutionschemie der Verbindungen höherer Ordnung an ihn an. Denn schon MENDELEJEFF[1]) erörterte an ihm die Analogie wasser- und ammoniakhaltiger Metallsalze und sah darin, dass in ihm OH_2 und NH_3 sich gegenseitig Molekel für Molekel ersetzen können, das Anzeichen, dass hier ein konstitutives Prinzip waltet und Atom- und Molekelverbindungen nichts grundsätzlich Verschiedenes sind. Der Hinweis erscheint als eine Prophetie auf das Werk ALFRED WERNERS, wenn er diesem nicht sogar den Anstoss gab, den Gedanken zur Koordinationslehre zu verallgemeinern. Jedenfalls entwickelte WERNER[2]) Grundlage und Methode seiner Betrachtungsweise an einem entscheidenden Punkte durch Vergleich der Kupfersulfathydrate und -ammoniakate, indem er für die Hauptverbindungen die heute gebräuchlichen Formeln

$$[Cu(H_2O)_4]\,[SO_4(H_2O)] \quad \text{und} \quad [Cu(NH_3)_4]\,[SO_4(H_2O)]$$

aufstellte. Damit wird der Kupfervitriol auch zum Paradigma der Aquokomplexsalze; er macht durch seine Farbe zugleich die Hydratation der Ionen in Lösung anschaulich und liefert den chemischen Beweis ihres Übergangs in den Kristall. Die Röntgenspektroskopie der Kristalle hat die Lehre WERNERS bestätigt und vertieft; und wenn die theoretische Kristallphysik heute den Typus der „Koordinationsgitter" neben andere stellt, so darf man erwarten, dass der Kupfervitriolkristall, der das Strukturprinzip jener sicher nicht in einfacher Form verwirklicht, aber zwei selbständige Koordinationskomplexe vereinigt, bei der spezielleren Entwicklung der „Stereochemie der Kristallverbindungen"[3]) weiter beispielgebend auftreten wird. Neuerdings hat schliesslich die Kinetik heterogener Reaktionen sich am Kupfervitriol versucht. Das Zeitgesetz einer Verbindungsbildung im System $[F]-(G)$ haben PREDWODITELEW und WITT[4]) an seinem NH_3-Analogon zu ermitteln und vom molekularkinetischen Standpunkt zu interpretieren gesucht. Am Vitriol selbst zeigten CROWTHER und COUTTS[5]), dass die Theorie

[1]) MENDELEJEFF, Grundlagen der Chemie, S. 1036. 1891. [2]) WERNER, Z. anorg. Ch. **3**, 267. 1893. [3]) Vgl. NIGGLI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1823. 1930. Z. Krist. **75**, 228. 1930. [4]) PREDWODITELEW und WITT, Z. physikal. Ch. **132**, 47. 1928. [5]) CROWTHER und COUTTS, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 215. 1924.

von Langmuir[1]), nach welcher für den Verlauf heterogener Reaktionen vom Typus $[AB] \rightarrow [A] + (B)$ die Berührungsfläche zwischen den festen Phasen massgebend ist, eine Deutung des Ganges der Wasserabspaltung ermöglicht, aber auch, dass örtlich-körperliche Systemeigenschaften den Vorgang in bestimmter Weise beeinflussen.

3. Die hier im geschichtlichen Rückblick aneinandergereihten Betrachtungsarten und Tatsachen bilden gemeinsam den Untergrund für eine Reihe von Versuchen, für die uns der Kupfervitriol, wiederum als Beispiel, geeignet schien. Sie bezweckten, beim chemischen Abbau seiner Kristalle einiges über die Art der Ausbreitung von Reaktionen im Raum, sowie die Natur der sie begleitenden Um- und Neubildungen in einem Falle zu ermitteln, wo die Vorgänge — gemäss den allgemeinen Bedingungen des kristallisierten Zustandes — von geordnet fixierten, räumlich nahen Reaktionspartnern ausgehen, zugleich aber gewisse Anhaltspunkte über die speziellen chemisch-konstitutiven Verhältnisse gegeben sind. Hiermit fügen sich die mitgeteilten Beobachtungen in eine Serie von Untersuchungen ein[2]), die von der Anschauung ausgehen, dass alle natürlichen Stoffbildungsprozesse durch ein geregeltes Zusammenwirken verschiedenartiger Faktoren zustande kommen und dementsprechend nur zu begreifen sind, wenn die Bedingungskomplexe, die sich in den spezifischen Effekten äussern, als Einheiten erfasst werden.

Die Erscheinungen, um die es sich handelt, sind von solcher komplexen Art, aber relativ einfach. Sie betreffen gewisse Eigentümlichkeiten einerseits im Prozess des Abbaus von Kupfervitriol, andererseits der individuellen Beschaffenheit der Abbauprodukte und sollen früheres Beobachtungsmaterial ergänzen und neues beibringen, um zu präziseren Vorstellungen im angedeuteten Sinne zu verhelfen.

4. Aus den Versuchen von Crowther und Coutts (loc. cit.) über den Gang der Entwässerung von Kupfervitriol, die mit der Odén-Keenschen registrierenden Mikrowaage[3]) ausgeführt wurden, ergibt sich, dass bei schneller, ungehinderter Verdampfung des abgespaltenen Wassers (wie sie bei 100° von kleinen, isoliert liegenden Kristallen stattfindet) die niederen Hydratstufen in der Zeitkurve deutlich hervortreten: Der Dampfdruck an der Phasengrenze ist in

[1]) Langmuir, J. Am. chem. Soc. **38**, 2221. 1916. [2]) V. Kohlschütter und Mitarbeiter, Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung (Helv. chim. Acta **13**, 929, 978. 1930. **14**, 1, 305, 330. 1930). [3]) Pr. Roy. Soc. **106**, 33. 1924.

diesem Falle so klein, dass die Geschwindigkeit nur von der Reaktion $[AB] \rightarrow [A] + (B)$, nicht auch von ihrer Umkehrung, bestimmt wird und gemäss der LANGMUIRschen Theorie proportional der Berührungsfläche $[AB]-[A]$ ist. Ist dagegen das Entweichen von Wasser behindert (wie bei Zusammenlagerung der Kristalle in dichter Schicht oder unter der Dampfsäule des abgegebenen Wassers oder bei einem grösseren Kristall, auf dem sich eine dichte Lage des Zersetzungsprodukts bildet), so wird der Dampfdruck an der Phasengrenze wirksam: Seine Konstanz gemäss der Phasenregel verursacht einen gleichmässigen Verlauf der Zersetzung ohne Abstufung; die Ausdehnung der Berührungsfläche $[AB]-[A]$ wird zum unbedeutenden Faktor, wie denn auch die Rückwässerung in einer Dampfatmosphäre keine Diskontinuitäten in den Gewichts-Zeitkurven zeigen.

Im Zusammenhang mit diesem Verhalten stehen offenbar die Verzögerungen, die bei der Zersetzung des Kupfervitriols oft beobachtet und diskutiert wurden. Hier werden zunächst schon alte Versuche von A. NAUMANN[1]) in Erinnerung gerufen, aus denen folgen sollte, dass entgegen den Gleichgewichtsgesetzen bei gegebener Temperatur kein konstanter Druck erreicht wird. Ihre Kritik durch W. OSTWALD[2]) hat klargestellt, dass der Grund hierfür bei NAUMANNS Versuchen darin lag, dass auf grossen Kristallen die äusseren entwässerten Schichten die Einstellung des Gleichgewichts F_1-F_2-G behindern, denn zerriebene Kristalle verhalten sich nahezu der Theorie gemäss.

Weiterhin gehören hierher zahlreiche Beobachtungen über den anfänglichen Verzug der Wasserabgabe von frischen Kristallen, wie sie vor langer Zeit z. B. MÜLLER-ERZBACH, LATSCHINOFF[3]) u. a. gemacht haben. In neuerer Zeit wurde die Erscheinung, ebenfalls im Anschluss an Beobachtungen am Kupfervitriol, von EPHRAIM[4]) ausführlicher erörtert. LANGMUIR[5]) hat sie vom Standpunkt seiner Theorie unter Hinweis auf bekannte Bemerkungen von FARADAY allgemein behandelt; an letztere knüpfen auch SCHWAB und PIETZSCH[6]) an, um sie vom Standpunkt ihrer Theorie der Adlineation von topochemischen Reaktionen zu betrachten und speziell auch wieder auf den Kupfervitriol anzuwenden.

[1]) A. NAUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1573. 1874. [2]) W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. III, S. 528. [3]) Vgl. DAMMER, Handbuch, Bd. II, 2, S. 699. [4]) EPHRAIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1088. 1917. [5]) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **38**, 2263. 1916. [6]) SCHWAB und PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 1. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 573. 1925.

5. In den angeführten Daten treten Wechselwirkungen zwischen chemischen Vorgängen und morphologischen Eigenschaften deutlich zutage. Um uns über die Zusammenhänge ein Bild zu machen, haben wir den Abbau des Kupfervitriols röntgenographisch zu verfolgen gesucht.

Über die Molekularzusammensetzung der phasentheoretisch definierten Abbaustufen von $CuSO_4 \cdot 5$ aq und die thermodynamischen Bedingungen ist das Nötige bekannt; es existieren die Verbindungen $CuSO_4$ mit 3, 1, 0 aq.

Kristallographisch sind ausser dem triklin-pinakoidalen Pentahydrat selbst nur das monoklin-domatische Trihydrat und das wasserfreie Salz (als Mineral Hydrocyanit) beschrieben[1]). Kristalle des letzteren wurden von uns durch Umkristallisation des bei 230° entwässerten Produktes aus konzentrierter Schwefelsäure erhalten, aber noch nicht näher untersucht; den Formen und der Auslöschung nach können sie, wie es Scacchi[2]) für die natürlichen Kristalle angegeben, rhombisch sein. Danach würde die Reihe $CuSO_4 \cdot 5-3-0$ aq eine von Surawicz[3]) aufgestellte Regel bestätigen, die man für den vorliegenden Fall dahin formulieren kann, dass der Austritt von Wassermolekeln aus dem Vitriol stufenweise zu höher symmetrischen Gitterordnungen führt. Ob sich das Monohydrat hier einfügt, steht dahin, da wir es noch nicht in bestimmbaren Kristallen erhalten und Angaben darüber nicht gefunden haben; die Debyeogramme machen es wahrscheinlich, doch müssen diese erst noch genauer ausgewertet werden.

Die Gitterstruktur des Pentahydrats wurde unlängst von Gossner und Brückl[4]) erforscht. Charakteristisch ist für sie, dass der Elementarkörper nur 2 Molekel $CuSO_4 \cdot 5$ aq enthält, eine bemerkenswert einfache Zusammensetzung für ein Hydrat und einen triklinen Kristall. Die kürzesten Identitätsabstände sind den Richtungen zugeordnet, die bisher bei der goniometrischen Beschreibung als Koordinaten gewählt wurden; die Gitterkonstanten sind $a = 6{\cdot}07$, $b = 10{\cdot}78$, $c = 5{\cdot}89$ Å.

Uns interessierte zunächst die Art des Übergangs von einer kristallisierten Verbindung zur anderen, vor allem die Frage, ob dabei Zustände der Amorphisierung auftreten, wie wir sie schon vor langer Zeit unter der Bezeichnung eines „Pseudogaszustands" als

[1]) Latschinoff in: Dammer Handbuch Bd. II, 2, S. 699. [2]) Scacchi in Groth, Chemische Kristallographie, Bd. II, S. 392, 411. [3]) Surawicz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1306. 1894. [4]) Gossner u. Brückl, Z. Krist. **69**, 422. 1929.

Zwischenstufen zur Deutung der bei der Zersetzung verschiedener kristallisierter Verbindungen entstehenden Bildungsformen der gleichen Substanz in die Betrachtung eingeführt haben[1]) und sie neuerdings von Slawson sowie Hüttig gesucht und angenommen werden[2]). Des weiteren war zu fragen, ob die Bildung der niederen Hydrate (speziell des Trihydrats) wirklich in der Reihenfolge nach abnehmendem Wassergehalt vor sich geht, oder die Reaktionen nicht einen anderen Weg nehmen, worauf gewisse Beobachtungen hinzudeuten schienen.

6. Röntgenographische Beobachtungen. Zur Prüfung der in Betracht gezogenen Möglichkeiten wurden Debyeogramme 1. an den definierten Verbindungen, 2. an Produkten vorsichtigen Abbaus von gepulvertem Vitriol vorgenommen. Zur Verwendung kamen folgende Materialien:

A. Nr. 1. $CuSO_4 . 5$ aq, reinste Kristalle gepulvert.
Nr. 2. $CuSO_4 . 3$ aq, aus Nr. 1 bei 45° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, genau dem Verlust von 2 aq entsprechend, entwässert.
Nr. 3. $CuSO_4 . 1$ aq, aus Nr. 1 bei 100° im Trockenschrank nach Austritt von 4 aq gewichtskonstant erhalten.
Nr. 4. $CuSO_4 . 0$ aq, a) Nr. 1 auf 230° erhitzt, b) mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, die Kristalle gepulvert.

B. Nr. 5. $CuSO_4 . 5$ aq, bei 45° im Trockenschrank bis zur Abgabe von nahe 1 aq erhitzt.
Nr. 6. $CuSO_4 . 5$ aq, bei 60° bis zur Abgabe von nahe 3 aq erhitzt.
Nr. 7. Material der bei 50° im Trockenkasten auf makroskopischen Kristallen entwickelten länglichen Entwässerungs„flecke“ (siehe unten), vorsichtig ausgekratzt.
Nr. 8. $CuSO_4 . 5$ aq, a) bei 20°, b) bei 40° im Hochvakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz belassen; Zusammensetzung genau $CuSO_4 . 1$ aq.
Nr. 9. Material von Nr. 8 b bei 100° im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt.
Nr. 10. $CuSO_4 . 5$ aq, bei 20° im Hochvakuum bis zur Abgabe von nahe 2 aq belassen. Eine gewichtskonstante Trihydratstufe liess sich nicht erfassen; die Entwässerung wurde daher willkürlich bei dieser Zusammensetzung abgebrochen.
Nr. 11. Nr. 10 im zugeschmolzenen Röhrchen bei 100° erhitzt.
Nr. 12. $CuSO_4 . 0$ aq, a) Nr. 4 b (Kristalle), b) Nr. 4 a (Pulver), an der Luft stehen gelassen bis zur Gewichtskonstanz.

[1]) Lieb. Ann. **398**, 1. 1913. [2]) Vgl. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930, Literatur.

C. Ammoniakate.

Nr. 13. $[Cu(NH_3)_4][SO_4 \cdot H_2O]$, einheitliches, kleinkristallinisches Präparat.

Nr. 14. Dasselbe im Hochvakuum über P_2O_5 bei 20° bis zur Gewichtskonstanz belassen, wobei $\sim 2\ NH_3$ austreten.

Nr. 15. Dasselbe im Hochvakuum bei 140° erhitzt; Zusammensetzung bei Gewichtskonstanz sehr nahe $CuSO_4 \cdot NH_3$.

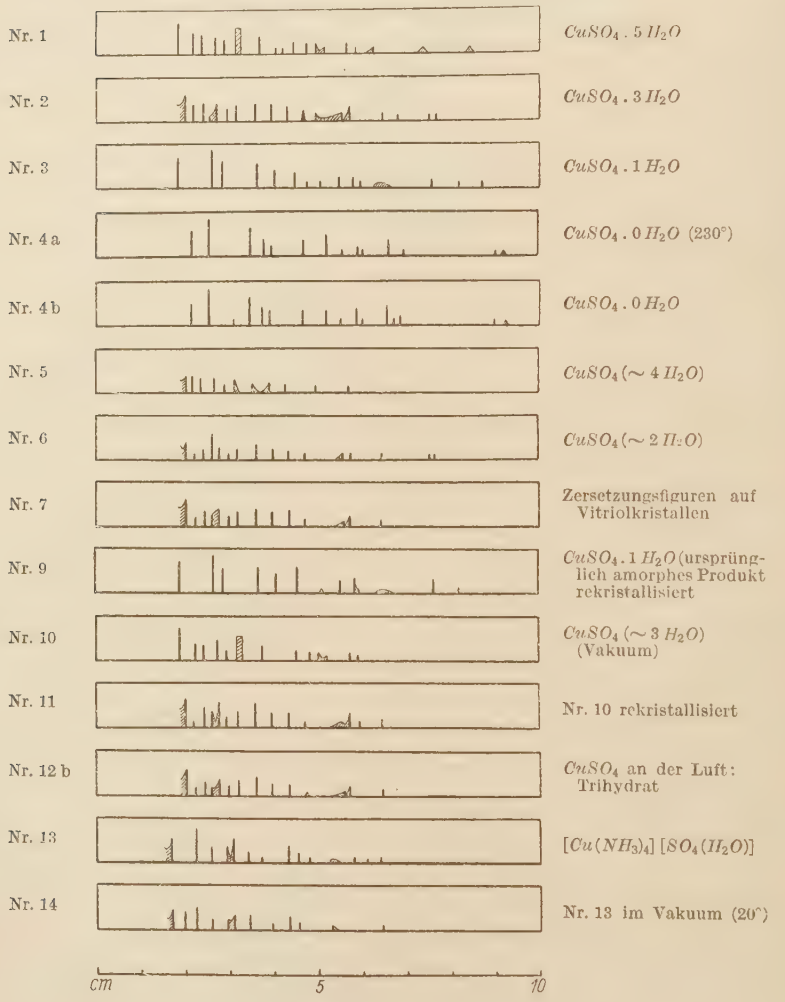


Fig. 1.

Die erhaltenen Debyeogramme sind in Fig. 1 zusammengestellt; in üblicher Weise sind auf der Abszisse die grössten Abstände zweier

zusammengehöriger Linien, auf der Ordinate die geschätzten Intensitäten aufgetragen. Kammerdurchmesser 57·3 mm. Kupferstrahlung.

7. Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

A. Für die einheitlichen Hydrate mit 5, 3, 1 und 0 aq existieren vier verschiedene Gitter. Unter ihnen sind die der beiden ersten einigermassen ähnlich; beim Übergang zum Monohydrat und wasserfreien Salz vereinfacht und verschärft sich das Spektrum, was den oben erwähnten Erfahrungen über die kristallographischen Beziehungen zwischen wasserhaltigen und wasserfreien Salzen entsprechen mag.

B. Bei den Versuchen, den Entwässerungsvorgang auseinanderzuziehen, lieferte Nr. 5 (Austritt von 1 aq bei 45°) ein schwaches Diagramm von Penta- und Trihydrat, Nr. 6 (Austritt von 3 aq bei 60°) ein ebenfalls geschwächtes Spektrum von Tri- und Monohydrat, das Füllmaterial der Entwässerungsflecke (Nr. 7) das scharfe Bild von Trihydrat.

Das bei 20° bzw. 40° im Hochvakuum als gewichtskonstantes Produkt erhaltene Monohydrat (Nr. 8) war völlig amorph, im Gegensatz zu dem bei 100° an der Luft entstandenen (Nr. 3); nachträglich unter Luftabschluss erhitzt, zeigt es scharf das Monohydratspektrum (Nr. 9).

Vitriol, der im Hochvakuum bei 20° bis zur Abgabe von nahezu 2 aq entwässert wurde, gab ausser einer Anzahl Pentahydratlinien kein Spektrum; offenbar lag eine Mischung von unzersetztem Vitriol und amorphem Monohydrat vor (Nr. 10); erst nach der Erhitzung auf 100° im geschlossenen Röhrchen trat das Spektrum des Trihydrats scharf hervor (Nr. 11).

Die Beobachtungen an den Präparaten Nr. 8 bis 11 lassen kaum eine andere Deutung zu als die, dass die Entwässerung des Pentahydrats zunächst direkt bis zu amorphem Monohydrat geht und erst nachträglich aus letzterem das Trihydrat durch Wechselwirkung mit noch unzersetztem Vitriol gebildet wird.

Dieser Ausgleich im Wassergehalt zwischen dem höheren und dem niederen Hydrat kann auf einer Art von Selbstkomplexbildung beruhen, wie sie in der Chemie der Koordinationsverbindungen nicht selten ist und etwa in der Formel

$$[Cu(H_2O)_4]\,[(SO_4 \cdot H_2O)_2Cu]\;(= 2\,CuSO_4 \cdot 3\,H_2O)$$

aus sich zwei voneinander unabhängige Zersetzungsfiguren entwickeln können: 1. kreisrunde weisse „Pusteln" und langgestreckte, hellgrünlich-blau gefärbte „Flecke". Die Entwicklung der Flecken geht mehr in die Tiefe, die Pusteln halten sich nahe der Oberfläche; an kleinen Kristallen treten fast ausschliesslich Pusteln auf[1]).

Über die chemische Natur des Materials der sehr kleinen „Pusteln" können wir nichts Sicheres sagen, doch halten wir, besonders nach dem auffallend weissen Aussehen, für wahrscheinlich, dass es sich um Monohydrat handelt. Der Inhalt der langgestreckten „Flecke" besteht nach dem röntgenographischen Befund, in Übereinstimmung mit der Färbung, aus Trihydrat. Wie oben erwähnt, lässt sich das Material in Gestalt verkitteter Krusten herauslösen; dies sowie die oft strahlige Beschaffenheit machen unverkennbar, dass es durch Wiederwässerung wasserärmerer Substanz unter gleichzeitiger Rekristallisation entstanden ist.

Beachtenswert ist nun, dass die Hauptachsen der elliptischen Flecke ausgesprochen parallel der *c*-Achse liegen, welche zugleich die Richtung der kleinsten Gitterkonstante ist; offenbar geht also nach dieser die Reaktion am leichtesten vor sich. Da aber die Fleckenbildung zweifellos ein zusammengesetzter Vorgang ist, kann fraglich sein, ob der erste Schritt des Abbaus oder die Folgevorgänge in dieser Art vom Gitter gelenkt werden. Beobachtungen bei der Entwässerung im Vakuum, wo die Sekundärprozesse durch Beseitigung des Wassers unterdrückt sind, machen ersteres wahrscheinlich. Denn die Angriffsspuren, die hierbei als längliche, faserige Figuren entstehen, sind sämtlich in derselben Richtung orientiert wie die Flecke. Nach den röntgenographischen Beobachtungen würde es sich bei dieser, nach dem kleinsten Identitätsabstand gerichteten Reaktion um die Bildung des Monohydrats handeln.

Zum Vergleich sei an dieser Stelle auf die charakteristisch andere Art hingewiesen, in der sich beim Abbau des Ammoniakates

$$[Cu(NH_3)_4]\,[SO_4(H_2O)]$$

die Reaktion ausbreitet. Weder beim Erhitzen an der Luft noch im Vakuum treten geschlossene Zersetzungsfiguren auf den Flächen

[1]) Die Bezeichnung „kleine" und „grosse" Kristalle beziehen sich auf zwei Materialien, die wir, wie früher, auch jetzt wieder benutzt haben: A. kleine, gleichzeitig aus übersättigter Lösung rasch ausgeschiedene Individuen und Aggregate (0·5 bis 0·7 mm); B. langsam gezüchtete grössere Einzelkristalle (0·3 bis 0·6 cm).

auf; nur beim Liegen an der Luft entwickeln sich — besonders rasch auf bereits teilweise zersetzten Kristallen — mehr oder weniger regelmässige fleckenartige Neubildungen, ganz offenbar unter dem Einfluss von Wasserdampf. Dagegen macht sich der beginnende Zerfall beim Erhitzen, der erst bei 90—93° ziemlich scharf erfolgt, auf den Prismenflächen(010) durch eine feine Strichbildung senkrecht zur Längsachse bemerkbar, und bei längerem Verweilen im Hochvakuum (20°) teilt sich der ganze Kristall in dieser Richtung unter Erhaltung seiner Form zu einem Bündel zartester, nicht ganz paralleler Fasern auf, die sich an der Luft durch Wasseraufnahme rasch in kleinen Bereichen zusammenballen und eine verschwommene Masse liefern (Fig. 2).

Fig. 2.

Der Abbau folgt somit hier noch ausgesprochener einer bevorzugten Gitterrichtung; Rückbildungen und Folgevorgänge, wie sie beim Vitriol zu den krustigen Flecken führen, treten aber während der Reaktion nicht ein. Der Grund für letzteres liegt wohl einerseits in der Flüchtigkeit des Ammoniaks, andererseits der höheren Zersetzungstemperatur, bei der auch das Wasser sogleich als Dampf entweicht, und dem überhaupt geringen Vorrat daran im Kristall. Die Verhältnisse liegen also bei der thermischen Zersetzung des Ammoniakates ähnlich wie bei der Vakuumzersetzung des Vitriols; erst an feuchter Luft finden nachträglich Vorgänge statt, die sich beim Vitriol noch bei 50° sogleich in die erste Abbaureaktion verflechten. Die speziellen chemischen Prozesse, die in Frage kommen, ergeben sich ziemlich eindeutig aus den begleitenden Farbänderungen, sind aber hier nebensächlich.

9. Die vorstehend behandelten Erscheinungen stehen nun sicher auch in Beziehung zu den kinetischen Erfahrungen, speziell den Verzögerungen der Wasserabgabe aus Vitriol- und Hydratkristallen überhaupt. Wir wollen die Ursache derselben, wie besonders betont sei, nicht ausschliesslich in diesem Gebiete suchen, glauben aber, dass es für sie und verwandte Erscheinungen grössere Bedeutung hat, als man bis jetzt annimmt.

Die Morphologie der charakteristischen Zersetzungsfiguren des Vitriols macht unverkennbar, dass bei ihrer Bildung Durchbruchs-

vorgänge im Spiel sind. Die „Pusteln" heben sich anfänglich nur als kreisförmig begrenzte Stellen mit anderer Doppelbrechung ab, innerhalb deren später kleine zentrale Risse auftreten und die Fläche vom Zentrum her in weissen Splittern aufspringt. Man hat durchaus den Eindruck, dass die Zersetzung zuerst unter einer dünnen Kristallschicht und nicht auf der Oberfläche sich entwickelt. Die „Flecke" platzen ebenfalls mit der Zeit in diagonalen Sprüngen auf; offensichtlich behindert die rekristallisierte dichte Kruste zunächst das Entweichen von Wasser aus tieferen Schichten, bis es schliesslich zum Durchbruch kommt.

Die Tatsache, dass die Flecke leichter auf den grösseren als auf den kleinen Kristallen zustande kommen und mehr in die Tiefe greifen, hängt vielleicht damit zusammen, dass in jenen reichlicher abgespaltenes Wasser für die Sekundärvorgänge zur Verfügung gestellt wird, eine Beobachtung, die für die Frage der Bedeutung der Grösse von Reaktionsräumen einiges Interesse hat[1]). Die Durchbruchsphänomene erklären, dass die Figuren immer nur bis zu einer gewissen Grösse wachsen und bei Fortsetzung der Erhitzung neue Pusteln und Flecke auftreten, nicht aber der Abbau von einmal gebildeten aus weitergeht.

Es wurde besonders festgestellt, dass vor der Figurenbildung Wasser nicht wägbar entweicht. Dagegen wurde schon früher gefunden, dass grosse und auch kleine Kristalle durch ganz kurze Vorbehandlung im Vakuum, die noch nicht zu einem sichtbaren Angriff führt, für die Bildung von Flecken aktiviert werden können[2]).

Schon diese Beobachtungen legen den Gedanken nahe, dass die anfängliche Verzögerung der Wasserabgabe von unverletzten Kristallen nicht, wie oft gesagt wurde, auf die tadellose Ausbildung der Oberflächen und den Mangel an Störungsstellen im Gitter zurückzuführen, sondern im Gegenteil in einer gitterfremden Passivierungsschicht begründet ist, die erst durchbrochen werden muss, ehe die Reaktion ihren normalen Verlauf nehmen kann.

Die Wirkung einer solchen Schicht kann als schwache Andeutung auch in den Geschwindigkeitskurven der Vitriolzersetzung von Crowther und Coutts gesehen werden, die bei kleinen und isoliert liegen-

[1]) Vgl. hierzu: Helv. chim. Acta **13**, 939, 1005. 1930. **14**, 343. 1931. Koll. Z. **50**, 1. 1930. [2]) Dies entspricht der Beobachtung von Latschinoff, dass Vitriolkristalle, die über Schwefelsäure nur stark verzögert Wasser abgeben, dies sofort tun, wenn sie kurze Zeit auf 75° erhitzt wurden.

den Kristallen nicht genau im Nullpunkt ansetzen, schärfer ausgeprägt noch in denen für die neben jener untersuchten Entwässerung von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Wir haben daher die letztere mikroskopisch verfolgt, zumal sich diese Verbindung infolge der tafeligen Ausbildung ihrer Kristalle hierfür besser eignet als der Vitriol, und konnten feststellen, dass die Zersetzung tatsächlich im Innern der Kristalle beginnt und sich zwischen den durchsichtig bleibenden Tafelflächen ausbreitet (Fig. 3).

Von der Natur der Schicht kann man sich die Vorstellung machen, dass sie aus einem dichten, mikrokristallinen Gefüge besteht, das durch die kinetischen Vorgänge an der Oberfläche zustande kommt, sei es durch Dehydratation und Rehydratation, sei es durch Auflösung und Ausscheidung. Man darf also an eine Decke in der Art einer Erhärtungsschicht (z. B. von Gips) von sehr kleiner aber natürlich übermolekularer Dicke denken.

Fig. 3.

Um den Gedanken zu prüfen, haben wir einige Versuche im Anschluss an alte Angaben angestellt.

Latschinoff (loc. cit.) beobachtete, dass mit Alkohol befeuchteter Vitriol sein Wasser ohne Verzug im Anschluss an die Alkoholabdunstung abgibt. Wir haben daher kleine Kristalle mit Alkohol befeuchtet und sie nach Verdunstung des letzteren neben unbehandelten Kristallen unter dem Mikroskop erhitzt. Bei 50° bis 60° blieben erstere unverändert, wenn letztere sämtlich schon die charakteristischen Pusteln gaben. Wurde dagegen angeheizt, solange die Kristalle noch von Alkohol benetzt waren, so trat schon unter 50° starke Zersetzung in Form von Flecken und vollständigen Überzügen ein; die unbefeuchteten Kristalle daneben waren noch nicht angegriffen. Schliesslich wurden grössere Kristalle unter einigen Kubikzentimetern Alkohol stehen gelassen. Sie zeigten dann feine Streifen auf den Flächen, parallel der c-Achse; beim Eindampfen der abgegossenen Flüssigkeit schied sich ein Kristallmehl aus, beim langsamen Abdunsten setzten sich, wenn die grossen Kristalle in der Flüssigkeit blieben, vorwiegend auf diesen flache Aggregate ab (Fig. 4)[1]).

[1]) Das Objekt für Fig. 4 wurde unter Erwärmung des Alkohols erhalten, wobei sich dieselben Erscheinungen wie bei gewöhnlicher Temperatur, nur ausgeprägter, zeigen.

Wir deuten die Gesamtheit dieser Beobachtungen dahin, dass beim vorherigen Eindunsten der Alkoholbefeuchtung auf den Kristallen infolge anfänglicher Auflösung und nachträglicher langsamer Abscheidung sich eine dünne, verfestigte Schicht aus kleinsten, vielleicht orientierten Kristallen ausbildet. Beim Erwärmen mit der befeuchtenden Flüssigkeit wird die ursprünglich schon vorhandene, aber vermutlich, im Vergleich zu der künstlichen, dünnere Deckschicht gelöst, das Gelöste jedoch infolge der raschen Verdampfung lockerdispers ausgeschieden, so dass kein dichter Überzug entsteht und die Reaktion glatt beginnt.

Fig. 4.

Die Verzugseffekte lassen sich so anderen Hemmungserscheinungen vergleichen, die man neuerdings auch wieder mehr auf reale Deckschichten zurückzuführen geneigt ist, z. B. gewissen Formen der elektrolytischen Polarisation. Ihre hier gegebene Deutung widerspricht nicht der Theorie von Langmuir, da die Verzögerungen sich noch in Reaktionsstadien geltend machen, wo bereits genügend von der zweiten Phase vorhanden ist. Der Heterogenitätsgrad der Systeme hat die Grössenordnung, in der die spezifisch körperliche Gestaltung der Phasen wurzelt[1]).

10. Das bisher Behandelte betrifft die Hauptreaktionen der Vitriolzersetzung, wobei als solche nicht nur die Elementarvorgänge, sondern auch die komplexen, durch die realen Bedingungen zwangsläufig mit ihnen verbundenen Prozesse angesprochen werden können. Wir machen zum Schluss noch auf einige Begleitreaktionen aufmerksam, die man ihnen gegenüber als „Nebenvorgänge" bezeichnen wird: sie sind es, insofern der Stoffumsatz bei ihnen gering ist; sie sind es nicht, insofern auch sie mit den anderen Reaktionen verkoppelt sind. Streng genommen gehören hierher alle in dem gegebenen Stoffsystem überhaupt denkbaren Prozesse; die hier angeführten dienen daher wiederum nur als ein Beispiel.

Wird der bei 50° an der Luft entwässerte Vitriol (Trihydrat) in Wasser gelöst, so entsteht eine unter Umständen schon von Auge schwach trübe Flüssigkeit, die sich auch in langer Zeit nicht klärt, immer eine solche, die einen starken Tyndall-Effekt gibt. Ultra-

[1]) Nach Müller-Erzbach gibt gepulverter Kupfervitriol über Schwefelsäure bis 1% Wasser sehr langsam ab; erst dann geht die Reaktion rasch weiter.

mikroskopisch sind darin Teilchen und Teilchenaggregate, aber keine Flocken zu sehen, so dass man es wahrscheinlich mit basischem Salz und nicht mit Hydroxyd zu tun hat. Auf jeden Fall zeigt sich eine Hydrolyse an, die beim Erhitzen des festen Salzes eingetreten sein muss, denn nicht erhitzte Kristalle desselben Präparates zeigen das Verhalten nicht. Dass die Hydrolyse zunächst doch zum Hydroxyd führt und das basische Salz erst beim Lösen entsteht, geht weiter daraus hervor, dass bei der Auflösung von bei 100° entwässertem Vitriol (Monohydrat) unter dem Mikroskop die Absonderung brauner Flöckchen von CuO in kleiner Menge sichtbar wird, das nur aus $Cu(OH)_2$ entstanden sein kann, denn basisches Sulfat gibt erst bei sehr viel höherer Temperatur Oxyd.

Solche Nebenstoffbildungen kommen durch die topochemischen Bedingungen der innerkristallischen Reaktion zustande. Durch diese können sie auch weiter wirken und trotz ihres geringen Betrages unter Umständen bedeutungsvoll werden, einmal auf Grund des Einflusses, den häufig kleinste Fremdstoffmengen auf die Stofformung haben, sodann durch die stoffliche Inhomogenisierung der Produkte, ein Umstand, der z. B. bei der Erzeugung von Katalysatorsubstanzen Berücksichtigung verdient.

Die hier verfolgten komplexen Vorgänge und Wirkungen sind, soweit es sich nur um den Kupfervitriol handelt, vielleicht nicht von besonderem Belang. Aber dieser sollte eben nur als repräsentative Substanz fungieren und Mögliches veranschaulichen, was in anderen Fällen sich stark gesteigert geltend machen kann. Die naturnotwendig kombinierten Erscheinungen müssen gerade auch bei physikalisch-chemischen Betrachtungen und Verwendungen scheinbar einfachster Systeme als ganze in ihrem Zusammenhang beachtet werden: aus diesem Grunde hielten wir uns für berechtigt, an dieser Stelle davon zu sprechen.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.
April 1931.

Printed in Germany.

Curriculum vitae.

Ich absolvierte den ganzen Schulgang im Freien Gymnasium in Bern, wo ich auch im Herbst 1925 die Maturitätsprüfung bestand. Mit Ausnahme eines Sommersemesters, während dessen ich in Genf immatrikuliert war, oblag ich dem Studium der Chemie an der Universität Bern.